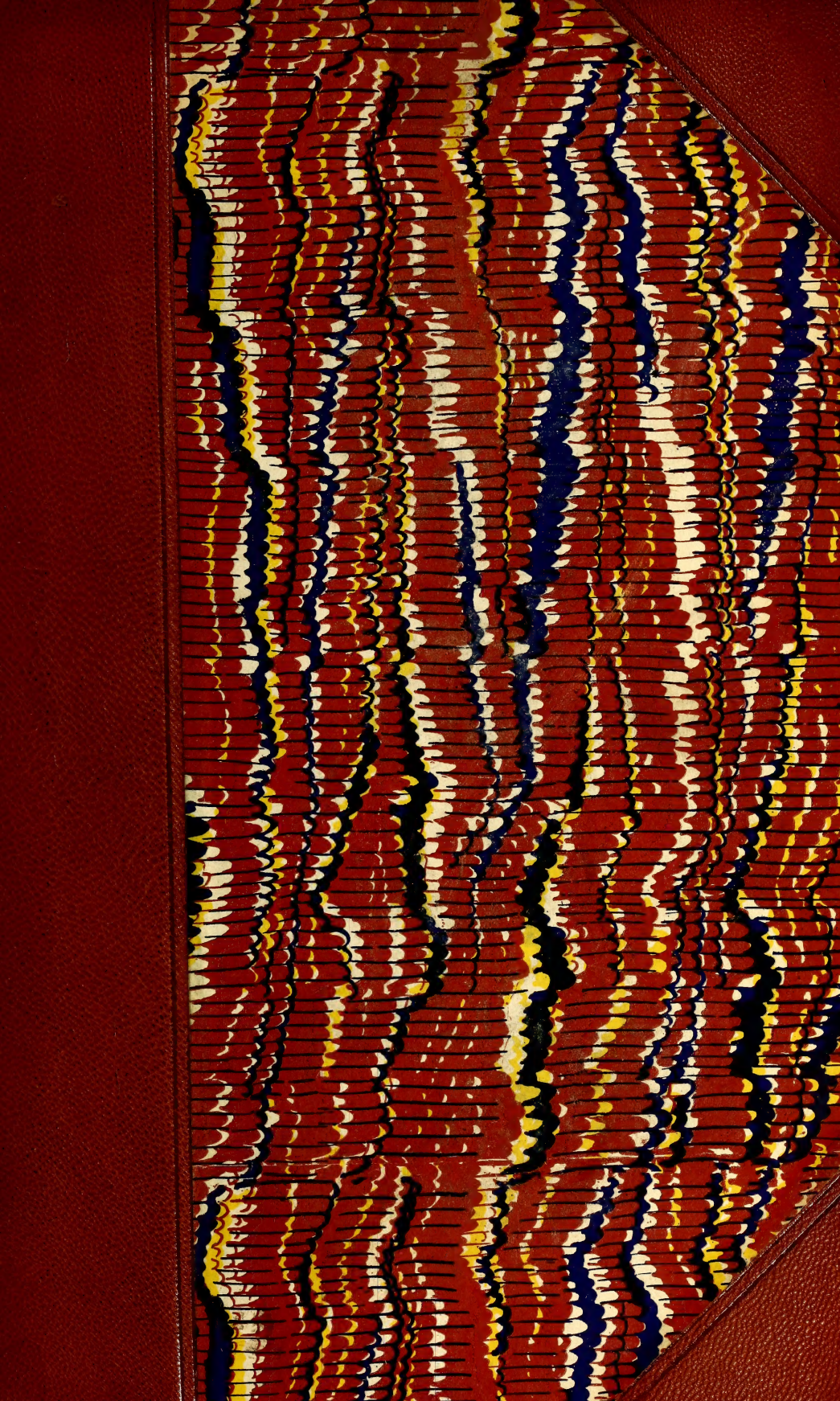


3
Pat 41
505,492
18359
Smithsonian
5
7

ARCHIVES NÉERLANDAISES

DES

SCIENCES

EXACTES ET NATURELLES

PUBLIÉES PAR

LA SOCIÉTÉ HOLLANDAISE DES SCIENCES À HARLEM,

ET RÉDIGÉES PAR

J. BOSSCHA,
SECRÉTAIRE,

avec la collaboration des Membres de la Société.

SÉRIE II, TOME IX.

SMITHSONIAN INSTITUTION
280584
U. S. NATIONAL MUSEUM.

LA HAYE
MARTINUS NIJHOFF
1904.

IMPR. JOH. ENSCHEDÉ ET FILS — HARLEM

TABLE DES MATIÈRES.

Programme de la Société pour l'année 1904.
M. W. Beijerinck. — L'influence des microbes sur la fertilité du sol et la croissance des végétaux supérieurs..... Page VIII
J. D. van der Waals. — L'état liquide et l'équation d'état..... „ 1
C. J. Koning. — Contributions à la connaissance de la vie des champignons humicoles et des phénomènes chimiques qui constituent l'humification..... „ 34
J. Bosscha. Les équations des nouvelles copies du mètre des archives. Conclusion..... „ 108
J. E. Verschaffelt. — Sur l'allure des isothermes et de la courbe limite au voisinage du point critique..... „ 125
M. W. Beijerinck. — Phénomènes de réduction produits par les microbes..... „ 131
J. D. van der Waals. — L'équilibre d'un solide avec une phase fluide, principalement au voisinage de l'état critique..... „ 158
W. Einthoven. — Sur le galvanomètre à corde. (Deuxième communication)..... „ 186
W. Einthoven. — Enregistrement galvanométrique de l'electrocardiogramme humain et contrôle des résultats obtenus par l'emploi de l'électromètre capillaire en physiologie..... „ 202
W. H. Julius. — Sur l'explication, par la dispersion anomale de la lumière, de la périodicité des phénomènes solaires et de la périodicité correspondante dans les variations des éléments météorologiques et magnétiques de la terre..... „ 211
A. Smits. — Sur l'allure de la courbe de solubilité dans le voisinage de la température critique de mélanges binaires..... „ 251
F. A. H. Schreinemakers. — Tensions de vapeur de mélanges ternaires „ 279
J. A. Vollgraff. — Considérations sur l'induction unipolaire et les équations fondamentales de l'électromagnétisme..... „ 340
J. A. Vollgraff. — Critique de l'article précédent..... „ 380*a*
H. A. Lorentz. — Remarques au sujet de la note précédente..... „ 380*b*
J. D. van der Waals. — La variation de la grandeur *b* de l'équation d'état considérée comme une diminution apparente de la molécule „ 381
J. J. van Laar. — Vérifications d'une formule récente de M. v. d. Waals „ 389
M. W. Beijerinck et A. van Delden. — Sur les bactéries actives dans le rouissage du lin..... „ 418
G. W. van Dijk. — Détermination de l'équivalent électrochimique de l'argent..... „ 442

PROGRAMME

DE LA

SOCIÉTÉ HOLLANDAISE DES SCIENCES

À HARLEM

POUR L'ANNÉE 1904.

A l'ouverture de la 152e assemblée générale de la Société Hollandaise des Sciences, tenue dans l'auditoire nouvellement construit, le Président communique que Son Altesse Royale le Prince des Pays-Bas, Protecteur de la Société, a fait savoir qu'à Son grand regret, Son Altesse ne pourra assister à cette séance.

Après avoir commémoré les pertes que la Société a subies dans l'année écoulée, savoir: les Directeurs Me. J. P. R. Tak van Poortvliet, Jhr. J. W. M. Schorer et Jhr. G. J. van Tets, et les Membres C. K. Hoffmann, L. Crèmona, J. Willard Gibbs et C. Gegenbauer, le Président souhaite la bienvenue à MM. les Directeurs: Me. C. J. de Vries, G. J. van Heek et G. van Mesdag et aux Membres: MM. F. A. F. C. Went, J. Kraus, H. E. de Bruyn, L. Bolk et A. W. Nieuwenhuis, qui assistent à l'assemblée pour la première fois.

Le Secrétaire rapporte ensuite que dans le cours de cette année la Société a publié:

la dernière livraison du tome V de la 3me série des *Mémoires in* 4°, contenant les mémoires couronnés de MM. Ch. F. J. Guérin, H. M. Quanjer et H. C. Redecke;

ainsi que les livraisons 3, 4 et 5 du tome VIII et 1 et 2 du tome IX des *Archives Néerlandaises des Sciences exactes et naturelles.*

La publication des *Œuvres complètes* de Christiaan Huygens est

avancée jusqu'à la feuille 68 et la rédaction jusqu'à la feuille 72, contenant la fin de la *Correspondance* dans l'année 1693, la Lettre n°. 2841. Les seize derniers mois de la vie de HUYGENS fourniront encore 150 pièces environ; selon toute probabilité l'édition du tome dixième et dernier de la *Correspondance* pourra donc être rapportée à la prochaine assemblée générale.

La Commission, mentionnée dans la dernière assemblée, et composée de MM. les Membres H. A. LORENTZ, H. HAGA et C. H. WIND, avait présenté un travail de M. le Dr. D. VAN GULIK, professeur à l'institut agricole de l'Etat à Wageningen, sur les moyens de protéger les bâtiments contre la foudre, surtout à la campagne, d'une manière efficace et pourtant assez simple. Elle y avait ajouté un rapport très favorable à l'ouvrage de M. le Dr. VAN GULIK et proposant: 1°. de le publier dans les *Mémoires in* 4°, 2°. de confier à M. VAN GULIK la rédaction d'un écrit populaire ayant pour but de rendre publics ses observations et ses conseils.

Les Directeurs, se ralliant à ces conclusions, avaient décidé de publier le travail ainsi présenté; tout en remerciant la Commission pour l'avis qu'elle a émis, ils expriment le désir de voir les membres de la Commission leur servir de conseillers pour la manière la plus convenable de publier l'écrit populaire.

Le Secrétaire donne ensuite lecture du Rapport de la Commission, chargée d'émettre un avis sur le subside à accorder à des recherches dans le domaine de la *Physiologie*. Cette Commission propose de remettre le subside à M. le Prof. W. EINTHOVEN, afin qu'il puisse, par des expériences nouvelles, examiner jusqu'à quel point son invention, le galvanomètre à corde, est capable d'enregistrer le cardiogramme d'individus placés à une distance considérable de l'appareil, tels que des malades soignés à l'Hôpital de l'Université de Leyde; dans ce but cet établissement, où l'on ne dispose pas du galvanomètre difficilement transportable de M. EINTHOVEN, pourrait être relié par des fils télégraphiques au laboratoire de Physiologie de l'inventeur.

L'assemblée accepte cette proposition, soutenue par les Directeurs.

Ces décisions prises, M. le Prof. W. BEIJERINCK fait une conférence sur: *L'influence des microbes sur la fertilité du sol et la croissance des végétaux supérieurs.* Ce discours —, dont la traduction française est annexée à ce programme —, est illustré au moyen de dessins et d'appareils.

Après avoir proposé de nouvelles questions de concours, l'assemblée nomme comme membre étranger Sir WILLIAM HUGGINS, Secrétaire de la Royal Astronomical Society de Londres.

A la fin de la séance, le Président donne lecture d'un télégramme, reçu pendant la séance, et adressé par son Altesse Royale le Prince des Pays-Bas, Protecteur de la Société, à MM. les Directeurs et Membres. Son Altesse y exprime le regret d'être empêché, par une indisposition, d'être présent cette année; mais assure que, étant avec eux en pensée, Son Altesse fait les meilleurs voeux pour la prospérité de la Société. Pour cette preuve d'intérêt, hautement appréciée, les Directeurs et Membres adressent à Son Altesse Royale leurs plus sincères remercîments.

QUESTIONS MISES AU CONCOURS.

DÉLAI: JUSQU'AU 1er JANVIER 1905.

I.

Au milieu du 17e siècle il s'est développé au Japon (voir CANTOR, *Vorlesungen über Geschichte der Mathematik*, Bd. III, 1898, pp. 646—650 et aussi *Revue semestrielle des publications mathématiques*, T. VI, 2e partie, pp. 18—23) une science mathématique particulière, dont on ne sait pas au juste jusqu'à quel point elle doit son origine à des influences européennes. Si une telle influence a existé, il n'est pas improbable que la langue hollandaise ait servi de véhicule, de sorte que cette influence aurait émané de travaux hollandais originaux ou traduits.

Quoi qu'il en soit, la Société demande une étude relative à la nature et le degré de développement de cette science japonaise, en même temps qu'une recherche de ses rapports avec la science européenne.

Le délai de cette question de concours, fixé primitivement au 1er *janvier* 1904, *a été prorogé jusqu'au* 1er *janvier* 1905.

II.

On demande des recherches sur la structure et le développement des feuilles panachées.

III.

On demande des recherches sur le degré de fécondité des hybrides, en comparaison des phénomènes correspondants chez les espèces de plantes sauvages et cultivées.

IV.

On demande un aperçu critique des cas connus de variation par bourgeonnement.

V.

On demande de nouvelles recherches sur la structure et le développement de la glande carotide. Cette étude doit s'étendre à toutes les classes de vertébrés.

VI.

On demande de nouvelles recherches sur la genèse des feuillets embryonnaires chez les Arachnides, surtout en rapport avec la question de savoir si les „cellules vitellines" participent, oui ou non, à la formation de l'épithélium intestinal.

DÉLAI: JUSQU'AU 1er JANVIER 1906.

I.

Le modèle dans l'espace, au moyen duquel M. Bakhuis Roozeboom a représenté les états d'équilibre des phases gazeuse, liquide et solide des mélanges binaires, permettent de déduire les transformations qui peuvent s'opérer entre ces phases, aussi bien à température constante que sous pression constante.

Par contre la série de transformations que de pareils mélanges, en diverses proportions, subissent quand le volume reste constant, tandis que la température, d'abord inférieure à la température entectique, s'élève jusqu'au dessus de la température critique, est encore inconnue en grande partie.

On demande maintenant un aperçu systématique de ces transformations, pour les types principaux que le modèle en question peut présenter, avec indication de l'allure de la pression dans quelques sections *pt* de ce modèle, pour une série de volumes.

II.

Dans le *Livre Jubilaire*, offert à M. J. Bosscha, (*Arch. Néerl.*, (2), 6, 1901) M. C. H. Wind a déduit une forme plus exacte de l'équation de van 't Hoff pour la pression osmotique, applicable à des solutions assez concentrées. Dans deux cas, il a pu constater que la nouvelle relation n'était pas en désaccord avec l'expérience.

On demande maintenant de vérifier l'exactitude de la formule d'une manière plus complète, en l'appliquant à des données déjà existantes ou à des données nouvelles, de préférence à des déterminations de pression osmotique, obtenues, pour les mêmes solutions, par des voies différentes et à diverses températures.

III.

Dans le cas d'une courbure constante, la détermination du volume du tétraèdre de l'espace elliptique à trois dimensions revient à celle du tétraèdre hypersphérique (extension de la notion de „trigonométrie sphérique") dans l'espace à quatre dimensions. On demande de rassembler la littérature relative à la détermination de ce dernier volume et d'en étendre la théorie en quelque point important.

(Consulter à ce propos le travail de Schläfli, déjà conçu en 1852 mais publié en 1901; voir *Nieuw Archief van Wiskunde*, 2me série, tome 6, 2me partie, p. 199).

IV.

Quelques-uns des dogmes de l'alchimie sont apparemment basés sur l'autorité de deux anciens auteurs hollandais, Johannes Isaacus Hollandus père et fils, natifs de Stolwijk (?) (Holl. mér.), qui vécurent vers 1500 et que l'on a considérés comme de grandes autorités jusqu'à la fin de l'alchimie. („Weiss nicht ein jeder, was der Johannes Isaacus Hollandus, wie auch sein Sohn Isaacus Hollandus, für

herrliche Monumenta ihrer Kunst und Wissenschaft hinterlassen"? CONDESYANUS, 1625. „Der hocherleuchte I. HOLLANDUS hat der Welt mehr hinterlassen, als jemahlen ein Philosophus gethan." KUNCKEL, 1738). Leur biographie est pour ainsi dire inconnue; les auteurs contemporains, même H. KOPP (*Beiträge zur Geschichte der Chemie*, Braunschweig, 1875, II, 109; *Die Alchemie in älterer und neuerer Zeit*, Heidelberg, 1886, I, 97, II, 173, 347, 350, 365) ont étudié leurs écrits d'une façon très incomplète et peu en rapport avec leur valeur historique.

Bien qu'on ne doive pas exagérer l'importance de l'alchimie pour la chimie moderne, considérée en elle-même, comme une manifestation de la constante activité de l'esprit humain et comme système philosophique, elle mérite cependant encore l'attention des savants; aussi, une contribution à la connaissance de l'alchimie en Hollande, se rattachant à ces „Hollandi", peut-elle être considérée à bon droit comme du domaine des recherches historiques dans notre pays.

C'est pourquoi la Société demande une étude critique d'un ou plusieurs des écrits sur l'alchimie de ces auteurs hollandais.

V.

La Société demande:

Des recherches relatives aux causes qui déterminent si les courbes hélicoïdales des plantes, p. ex. dans la situation des feuilles, chez les plantes volubiles, dans la torsion et dans d'autres cas encore, seront dextrogyres ou lévogyres.

VI.

La Société demande:

Un dictionnaire de noms de plantes, en latin et en trois ou quatre langues modernes.

La Société recommande aux concurrents d'abréger autant que possible leurs mémoires, en omettant tout ce qui n'a pas un rapport direct avec la question proposée. Elle désire que la clarté soit unie à la concision,

et que les propositions bien établies soient nettement distinguées de celles qui reposent sur des fondements moins solides.

Elle rappelle, en outre, qu'aux termes d'une décision des Directeurs, aucun mémoire écrit de la main de l'auteur ne sera admis au concours, et que même, une médaille eût-elle été adjugée, la remise n'en pourrait avoir lieu, si la main de l'auteur venait à être reconnue, dans l'intervalle, dans le travail couronné.

Les manuscrits des réponses ne seront pas rendus.

Les plis cachetés des mémoires non couronnés seront détruits sans avoir été ouverts. Il en sera toutefois excepté les plis accompagnant des travaux qui seraient reconnus comme n'étant qu'une copie d'ouvrages imprimés, en quel cas les noms des auteurs seront divulgués.

Tout membre de la Société a le droit de prendre part au concours, à condition que son mémoire, ainsi que le pli, soient marqués de la lettre L.

Le prix offert pour une réponse satisfaisante à chacune des questions proposées consiste, au choix de l'auteur, en une *médaille d'or* frappée au coin ordinaire de la Société et portant le nom de l'auteur et le millésime, ou en une somme de *cent-cinquante florins*; une prime supplémentaire de *cent-cinquante florins* pourra être accordée si le mémoire en est jugé digne.

Le concurrent qui remportera le prix ne pourra faire imprimer le mémoire couronné, soit séparément, soit de toute autre manière, sans en avoir obtenu l'autorisation expresse de la Société.

Les mémoires, écrits lisiblement, en *hollandais*, *français*, *latin*, *anglais*, *italien* ou *allemand* (mais non en caractères allemands), doivent être accompagnés d'un pli cacheté renfermant le nom de l'auteur, et envoyés *franco* au Secrétaire de la Société, M. le Dr. J. Bosscha, à Harlem.

L'INFLUENCE DES MICROBES SUR LA FERTILITÉ DU SOL ET LA CROISSANCE DES VÉGÉTAUX SUPÉRIEURS.

DISCOURS PRONONCÉ

PAR

M. W. BEIJERINCK,

dans l'Assemblée générale de la Société Hollandaise des Sciences du 21 mai 1904.

Messieurs les Directeurs et Membres,

Dans la première partie de son traité de chimie de la terre arable, paru en 1860, G. J. Mulder a dit: „En divers endroits dans la terre de culture s'opèrent continuellement deux phénomènes contraires d'oxydation et de réduction; l'oxydation a lieu là où l'air a librement accès, la réduction là où l'air ne peut plus agir en toute liberté, c. à d. dans les couches relativement profondes, ou bien dans un terrain compact ou dans un sol trop humide."

Dans ces quelques mots Mulder a exposé les deux processus les plus importants qui donnent à la terre sa fertilité. Le phénomène d'oxydation, par lequel les substances organiques disparaissent, est généralement avantageux, tandis que la réduction, ou toute autre décomposition qui l'accompagne, n'est pas désirable d'ordinaire, parce qu'elle peut entraîner une accumulation indéfinie de matière organique.

Dans l'état où se trouvait la science en 1860, on ne se doutait pas encore du rôle prépondérant que jouent les microbes dans les actions qui s'opèrent dans le sol; mais précisément à cette époque les découvertes de Pasteur, relatives aux organismes des fermentations, commencèrent à être bien établies sur une base scientifique par la réfutation du dogme

de la génération spontanée, remplacé par la théorie de la biogenèse, qui revient en principe à ceci: que toute cellule vivante résulte d'une autre cellule. Mainte transformation s'opérant dans le sol ou à sa surface, qui autrefois ne semblait explicable que par des actions chimiques, fut reconnue comme une conséquence des phénomènes vitaux de microbes spécifiques, se multipliant d'une façon indépendante. La nouvelle explication n'a rien changé aux faits: la destruction de la matière organique est restée un processus d'oxydation, mais on sait à présent que cette oxydation est produite en majeure partie par la respiration des microbes vivant dans le sol et qui, tout comme les organismes supérieurs, absorbent de l'oxygène pour céder de l'anhydride carbonique à leur entourage; comme véritables agents de ces transformations, ces microbes sont donc devenus l'objet principal de toutes les considérations relatives à ce sujet, et le labeur agricole, le travail rationnel du sol arable, peut être défini comme la méthode de conserver l'équilibre entre les actions microbiologiques, nécessaires au développement des plantes supérieures.

C'est sur un pareil équilibre entre les oxydations et les réductions produites par les microbes qu'est basée la formation de l'humus fertile des champs et des bois. Si l'oxydation prédomine trop, cet humus peut disparaître. Mais quand la réduction l'emporte, la matière organique s'accumule et le sol perd sa fertilité par la formation de tourbe. Quand l'oxydation est activée dans une tourbière, les microbes peuvent généralement réparer le mal et, diminuant l'excès de substance organique, refaire un humus fertile.

Mais le dégât causé par la réduction n'est pas toujours réparable par une oxydation ultérieure, surtout quand cette oxydation est de nature chimique et que les bactéries sont impuissantes. Nous en trouvons un bon exemple dans les terres acides si redoutées, formées par alluvionnement ou par endiguement dans les terrains argileux voisins de la mer, et dont l'origine et la composition ont été expliquées par les belles recherches de M. le Prof. VAN BEMMELEN sur l'alluvium hollandais. La stérilité de ces terres provient de l'oxydation, par l'oxygène de l'air, de pyrite et de soufre à l'état de sulfate ferrique et d'acide sulfurique vénéneux, tandis que la pyrite et le soufre eux-mêmes avaient pris naissance, dans une phase antérieure, le sol étant encore baigné d'une eau saumâtre, par la réduction de sulfates à l'état d'hydrogène sulfuré, sous l'action de microbes, en présence d'oxyde de fer.

Le carbone de toute substance organique est originaire de l'acide carbonique de l'atmosphère, qui n'en contient qu'environ $3^1/_2$ dix-millièmes. Si le carbone de cet acide pouvait être isolé et recouvrait la surface terrestre d'une couche uniforme, l'épaisseur de la pellicule ainsi formée n'atteindrait pas encore un demi millimètre. Cette minime quantité est pourtant la seule source de carbone pour la construction du corps de tous les êtres vivants; la lumière fournit l'énergie, et cette énergie est emmagasinée par la réduction de l'acide carbonique, avec élimination d'oxygène, dans la chlorophylle des plantes supérieures et inférieures. Ce chimisme commence par la formation de sucre, d'amidon ou de graisses qui, sous l'action des forces vitales, forment de nouvelles combinaisons avec les nitrates ou les sels ammoniacaux, les phosphates et les sulfates, tous présents dans le sol et fournissant l'azote, le phosphore et le soufre, indispensables pour la vie; le potassium, le magnésium, le calcium, le fer et le manganèse, tout aussi nécessaires bien qu'en faibles quantités, sont également enlevés au sol.

A cette fixation d'acide carbonique, processus formateur de tout ce qu'il y a d'organique, est opposée la destruction, la régénération de l'acide carbonique aux dépens de la matière organisée, par la respiration des êtres vivants en général, des microbes en particulier. Par la respiration des microbes, qui s'opère partout à la surface du sol, ce n'est pas seulement le carbone qui est remis en liberté sous forme d'acide carbonique, moyennant une consommation d'oxygène, mais l'azote, le phosphore, le soufre, le potassium, le magnésium, le fer et le manganèse retournent aussi à l'état minéral. Ce n'est que dans ces dernières années que l'on a compris et apprécié à sa juste valeur la signification de ce grand phénomène naturel, la „minéralisation" des substances organiques, qui donne lieu à ce que l'on appelle aujourdhui l'„autopurification" du sol, des rivières et de la mer; et ce n'est plus l'agriculture seule qui la met à profit, mais l'industrie l'applique en grand dans la „purification biologique" des eaux d'égoût des villes, à coup sûr un des progrès hygiéniques les plus importants qui aient jamais été réalisés.

Comme la quantité d'acide carbonique présente dans l'air reste à peu près constante, et qu'il n'y a aucune raison d'admettre la possibilité d'une augmentation ou d'une perte par l'espace universel, il faut qu'il y ait en quelque sorte équilibre entre la quantité qui passe de la surface du sol dans l'atmosphère, en flot ininterrompu, par la „minéralisa-

tion", et celle qui se fixe dans les plantes vertes; car les observations de DE SAUSSURE et les calculs de SCHLEIDEN ont appris que toutes les autres sources d'acide carbonique, telles que la respiration des hommes et des animaux ainsi que la combustion du bois et de la houille pour le chauffage, ne fournissent qu'un dixième tout au plus de la quantité d'acide mise en liberté par les microbes. Seule l'émission d'acide carbonique par l'action des volcans est un facteur qui nous est encore inconnu.

On conçoit aisément que, si la terre était privée des microbes, il en résulterait bientôt des conditions désavantageuses pour les êtres supérieurs. Par suite de la réduction dans les plantes vertes, la teneur en acide carbonique de l'atmosphère s'abaisserait rapidement et la végétation commencerait à languir; mais il se serait produit déjà d'abord un arrêt dans la destruction de la matière organique; la chute des feuilles sur le sol, par laquelle il se dépose p. e. annuellement, dans un bois de hêtres, environ 4000 kilos de substance sèche par hectare, — une quantité qui maintenant est précisément égale à ce que les microbes sont capables de minéraliser, — donnerait lieu à une énorme accumulation. Les graines, en tombant à terre, n'y trouveraient plus un endroit favorable à leur germination; le flot alimentaire des arbres ne contiendrait plus de sels ou du moins n'en contiendrait pas assez, et les forêts disparaîtraient de la surface du globe. Le même sort frapperait, plus lentement peut-être mais tout aussi sûrement, chaque autre formation de plantes. En même temps la diminution de l'acide carbonique dans l'atmosphère, qui abaisserait le pouvoir absorbant pour la chaleur, ainsi qu'il résulte des recherches de M. ARRHENIUS, aurait comme conséquence une période glaciaire sur toute la terre.

Dans la mer aussi le manque d'acide carbonique se ferait sentir; la „nourriture primordiale", composée essentiellement de Diatomées et d'autres algues inférieures, n'augmenterait plus et bientôt on ne pourrait plus dire des eaux vivantes: „rien n'est proie de la mort, tout est proie de la vie", — là aussi la mort triompherait.

Ainsi donc, bien loin de s'opposer à la vie, les microbes sont précisément les travailleurs, cachés mais infaillibles, qui rendent possible la vie sous toutes ses formes.

Mais l'utilité des microbes ne se borne pas à la conservation de l'équilibre atmosphérique. L'acide carbonique qu'ils développent dans les

couches superficielles du globe exerce sur les plantes supérieures d'autres influences encore, fort bienfaisantes. C'est son action qui conduit à la désagrégation des minéraux, par laquelle les divers silicates, en se décomposant partiellement, donnent naissance aux zéolithes si importants pour la fertilité du sol, parce qu'ils contiennent le potassium et l'acide phosphorique sous une forme qui les rend facilement assimilables. Mais il y a plus. On a constaté que la teneur normale en acide carbonique de l'air atmosphérique, d'environ $3\,^1/_2$ dix-millièmes, est bien au-dessous de ce que l'on a trouvé comme optimum pour l'assimilation carbonique chez les plantes vertes; cet optimum est en effet de 3 à 4 %, c. à d. une quantité cent fois plus grande que la quantité normale. Mais, précisément par la vie particulièrement intense des microbes, l'air du sol contient toujours une forte proportion de ce gaz, souvent même 3 à 5 %, d'où il résulte que la couche d'air recouvrant immédiatement le sol, particulièrement l'air compris entre les feuilles de plantes croissant en société et qui n'est presque pas agité par le vent, est beaucoup plus riche en acide carbonique que les couches plus élevées. Cette circonstance favorise considérablement, sans aucun doute, la croissance exubérante de toute végétation dense, et dans la lutte pour l'existence elle doit avoir constitué un facteur dans l'adaptation chez les espèces plastiques. Elle nous renseigne sur la signification des belles rosettes de feuilles appliquées contre le sol, que l'on observe chez nombre de plantes appartenant aux familles les plus diverses, et qui, au point de vue de leur structure et de leur situation, ne sauraient être organisées d'une façon plus avantageuse pour absorber l'acide carbonique de l'air du sol.

En appliquant ces faits, dont l'importance pratique n'échappera à personne, à la culture des plantes en serres fermées, c. à d. en favorisant la croissance par une augmentation artificielle de la proportion d'acide carbonique dans l'air, on devrait tenir compte en même temps de la quantité de lumière disponible puisque, à partir d'une certaine teneur en acide carbonique, la lumière du jour devient insuffisante pour sa décomposition, de sorte que son intensité devrait être augmentée par exemple au moyen de lumière électrique.

La vie des microbes dépend jusqu'à un haut degré des substances sur lesquelles ils agissent et dont ils se nourrissent; parmi ces substances, celles-là surtout sont importantes qui sont présentes en grandes quantités, et qui ne se transforment que lentement sous l'influence de la vie microbienne. A ces exigences satisfont en premier lieu les corps

qui constituent les parois cellulaires des feuilles, des tiges et des racines des plantes supérieures, et en second lieu les matières albuminoïdes provenant du protoplasme des cellules mortes. C'est donc de ces substances que nous allons nous occuper particulièrement.

En ce qui concerne la nature chimique des parois des cellules végétales, cette nature varie avec la situation anatomique et la fonction physiologique des tissus considérés de la plante. Outre la *cellulose*, qui paraît ne faire défaut nulle part, on trouve encore, dans l'épiderme et dans les couches corticales, la *subérine* et quelques autres corps présents en moindre quantité, tandis que le caractère particulier du bois est déterminé par la *lignose* et la *pentosane*, que l'on y trouve mélangées avec la cellulose.

La manière dont les microbes attaquent ces divers corps n'est pas encore parfaitement connue; ce sont les transformations subies par la cellulose qui ont été examinées avec le plus de soin.

A la température moyenne des climats tempérés et chauds, et à un degré d'humidité suffisamment élevé, cette substance si stable au point de vue chimique est facilement décomposée par plusieurs espèces de microbes qui peuvent la transformer complètement de diverses façons. Les produits ultimes de cette transformation sont de l'eau et de l'acide carbonique quand elle s'opère sous l'influence d'organismes aérobies; de l'acide carbonique, de l'acide acétique et de l'acide butyrique, ou de l'hydrogène, de l'acide carbonique et du méthane, quand elle a lieu sous l'action de bactéries anaérobies; enfin, quand il y a des nitrates en présence et que l'air n'a pas librement accès, certains microbes de la dénitrification produisent de l'azote libre et de l'acide carbonique.

Les deux premières transformations sont de beaucoup les plus importantes pour la fertilité du sol, parce que c'est en principe sur elles qu'est basée la fixation de l'azote libre de l'atmosphère.

Les quantités prodigieuses d'hydrogène et de gaz des marais que les microbes anaérobies forment, partout et toujours, aux dépens de la cellulose, pourraient faire croire que ces gaz doivent s'accumuler dans l'atmosphère; pourtant, les déterminations précises de M. Gautier ont appris qu'ils n'y existent qu'à l'état de traces. Pour ce qui regarde l'hydrogène, on pourrait peut-être expliquer sa disparition en admettant comme possible sa diffusion dans l'espace universel; mais une telle explication n'est certainement pas applicable au méthane, dont la densité est la moitié de celle de l'oxygène et qui, d'après tout ceque nous savons,

ne saurait donc quitter notre atmosphère. Comme ce gaz se développe en quantités bien plus considérables encore que l'hydrogène, si considérables même qu'on a pu l'exploiter dans les dernières années, sous le nom de „brongas" (gaz minéral), dans les polders de la Hollande septentrionale et le faire servir çà et là pour l'éclairage et le chauffage, il faut évidemment qu'il y ait une cause générale qui le fasse disparaître de l'atmosphère, et il est probable qu'ici encore ce sont des plantes vertes qui se chargent de cette fonction. Ces plantes vertes peuvent, en effet, se nourrir non seulement avec de l'anhydride carbonique mais parfaitement aussi avec de l'oxyde de carbone, de sorte que rien ne s'oppose à l'hypothèse que certaines espèces soient également capables de se rendre maître du carbone contenu dans le gaz des marais.

Rien n'est caché pour l'oeil de la science. Un germe isolé, un seul microbe échappe à l'observation directe, mais il devient observable du moment que, grâce à une bonne nutrition, il peut se multiplier et l'unité se transformer en milliers. Quand ces milliers restent au même endroit, comme c'est le cas dans le méthode de culture sur un terrain nourricier solide, introduite par M. Koch, l'oeil nu peut distinguer le nombre, la colonie, là où le microbe isolé passait inaperçu. Dans ces conditions on reste indépendant de la grandeur absolue des germes; même ce qui était encore au-dessous de la limite de visibilité microscopique doit devenir, par segmentation répétée, une quantité visible. L'étude microscopique a pourtant appris que des microbes, si petits qu'on ne peut les distinguer individuellement, même par les plus forts grossissements, sont excessivement rares; ils ne se présentent que dans quelques maladies contagieuses, et même dans ces cas-là il est probable qu'on pourra les voir quand les moyens d'observation se seront encore améliorés [1]).

Pour le sol il n'y a pas lieu d'admettre l'activité de pareils microbes invisibles.

Pour pouvoir se reproduire, la plupart des microbes du sol doivent être nourris des mêmes substances minérales que les végétaux supérieurs, mais ils ont en outre besoin d'un corps organique comme source de carbone. Si cette source de carbone est la cellulose, on peut s'attendre,

---

[1]) Les „contagia fluida", dont il n'est pas question ici, sont tout autre chose.

quand la réaction est acide, à ce qu'il se développe des moisissures, et des bactéries quand la réaction est alcaline.

En tenant compte de ces considérations générales, on peut laisser la nature elle-même donner une réponse nette à la question de savoir quelles sont les moisissures et quelles sont les bactéries qui se nourrissent de cellulose, et sont donc les agents de sa transformation dans le sol.

Voici comment on opère pour découvrir la flore des moisissures de la cellulose.

On prend quelques morceaux de papier à filtrer, ou d'étoffe de lin ou de coton, toutes substances formées de cellulose pure; on les imbibe d'une solution diluée de monophosphate de potassium et de nitrate d'ammonium, p. ex. $^1/_{10}$ % de ces deux sels, dans l'eau de la distribution; par sa provenance, cette eau contient déjà une quantité suffisante des autres matières nutritives minérales, nécessaires aux microbes, telles que le magnésium, le soufre et le fer. Le morceau de papier, ainsi préparé, est mis dans une boîte de verre pour prévenir la dessication, et on y verse un peu d'eau où l'on a introduit d'avance, à l'état de poussière fine, le sol ou l'humus dont on se propose de cultiver les moisissures de la cellulose; cela fait, on n'a plus qu'à abandonner la préparation à elle-même, en la maintenant à une température d'environ 25° C. Au bout de deux semaines les germes des moisissures se développent vigoureusement, et donnent naissance à de grandes et élégantes colonies où nous trouvons la même flore particulière qui, dans les sombres recoins du sol, travaille sans cesse à la minéralisation de la cellulose des feuilles mortes, des tiges et des racines, pour régénérer les substances alimentaires des végétaux supérieurs.

Comme il se produit dans cette transformation de la cellulose nouvelle, faisant partie de la substance de l'organisme même, notamment des filaments mycéliens des moisissures, il n'est pas étonnant que le papier ou l'étoffe, même complètement décomposés, ne perdent pas toute consistance; il reste un tissu serré, formé par la masse cohérente de ces microbes. Mais cette masse meurt bientôt à son tour et est alors soumise à de nouvelles transformations, sous l'influence d'un autre monde microbien — d'autres chaînons dans le grand enchaînement des phénomènes naturels.

De petits changements dans les conditions nutritives suffisent à modifier considérablement la nature de l'association de microbes qui se déve-

loppe. Dans le cas qui nous occupe, il suffit de remplacer la source d'azote, le nitrate d'ammonium, par le phosphate double d'ammonium et de magnésium, faiblement alcalin, et le phosphate acide de potassium par le phosphate basique, pour empêcher la croissance de la plupart des moisissures de la cellulose, et rendre possible le développement de la flore des bactéries de la cellulose, composée de quelques espèces seulement.

Quand on humecte le papier ou la toile, ainsi rendus alcalins, de quelques gouttes d'un extrait de feuilles à moitié décomposées et réduites en poussière, et que l'on cultive à 30° C., on voit se former, au bout de peu de jours, les colonies de la plus importante des bactéries de la cellulose, le *Bacillus ferrugineus*, qui surgissent en divers endroits de la surface blanche en taches couleur de rouille, constituées par de très petits bâtonnets, la plupart très mobiles et incolores eux-mêmes, mais sécrétant un pigment brun imbibant les fibres et se séparant parfois à l'état de cristaux. Le rôle de cet organisme aérobie dans la disparition de la cellulose contenue dans le sol est important sans aucun doute, et comparable à celui des moisissures en ceci, qu'il se forme aussi de l'anhydride carbonique et de l'eau comme produits ultimes de la décomposition.

Une conclusion remarquable que l'on peut tirer de ces recherches c'est que, quand elle est suffisamment humide, la cellulose ne se transforme pas en substances humiques. Pour en corroborer la preuve on a pris de grands morceaux de papier à filtrer et des lambeaux de toile et de coton, que l'on a placés entre des plaques d'asbeste blanche; on les a enfouis, en automne, à diverses profondeurs dans une terre molle de jardin, et à la fin de l'hiver on n'a retrouvé de ces substances qu'un tissu de filaments mycéliens incolores, appliqués contre l'asbeste restée blanche. Il est prouvé par là qu'il ne s'était pas formé d'humus, que l'on n'aurait pas manqué de reconnaître à sa coloration brune.

La question suivante se présente donc en quelque sorte d'elle-même: Si ce n'est pas la cellulose qui est le point de départ dans la formation des constituants non azotés de l'humus, c. à d. de sa majeure partie, quelles sont donc les substances qui leur donnent naissance?

Les corps solubles contenus dans les cellules, tels que les sucres, les acides et sels organiques et l'amidon se transforment dans le sol beaucoup plus facilement encore que la cellulose, et les expériences ont appris d'ailleurs qu'ils ne constituent pas la matière première dont est

formée la masse principale de l'humus. Ce ne sont que les combinaisons solubles du tannin, présentes il est vrai en quantités relativement petites, qui participent, d'après M. Adolphe Mayer, à la formation de l'humus.

Mais nous venons de voir qu'aux substances végétales les plus répandues appartiennent la subérine des épidermes et des tissus corticaux, et la lignose et la pentosane du bois; et il est certain que c'est de ces substances-là, surtout du bois, que provient la masse principale de l'humus.

Le bois, qui comprend aussi les réseaux des nervures foliaires et les faisceaux ligneux des tiges et des racines herbacées, ne se décompose que très lentement à l'intérieur et hors du sol, parce qu'il n'y a que peu de microbes qui l'attaquent, appartenant au groupe des champignons lignicoles, qui enlèvent par leurs filaments mycéliens la cellulose aux parois des fibres et des vaisseaux ligneux, en abandonnant la lignose dont ils ne peuvent se nourrir et qui se transforme plus tard en humus, sous des influences d'ordre purement chimique à ce qu'il paraît. La facilité avec laquelle la lignose est attaquée par divers réactifs chimiques, auxquels la cellulose résiste parfaitement, rend cette manière de voir admissible; de plus, la nature aromatique de la lignose, qui est un produit dérivé du tétrahydrobenzol, explique pourquoi ce corps est assimilé difficilement par les microbes. D'après cette conception la plupart des substances humiques appartiennent, selon toute probabilité, aux corps aromatiques.

On ne sait pas encore au juste ce qu'il advient de la pentosane, le troisième élément constitutif des tissus ligneux, lors de la désagrégation du bois; mais M. Tollens a fait voir que dans les tourbières elle disparaît avant la lignose, ce qui fait qu'une vieille tourbe doit être exclusivement produite par cette dernière substance. Pour le vieil humus en général, la même conclusion semble nécessaire.

Au sujet des derniers produits de la décomposition des épidermes et des tissus corticaux, on est encore dans l'incertitude, mais il est indubitable que le mycélium de certaines moisissures participe à cette décomposition et contribue par là à la formation d'humus.

Ainsi que je l'ai déjà fait observer, le deuxième constituant, difficilement décomposable, des plantes mortes, qui par sa quantité, et surtout par sa composition, est très important pour la fertilité du sol, consiste dans les corps albuminoïdes, qui prennent naissance après la mort du

protoplasme. A vrai dire il y a là deux groupes de corps, dont les uns sont aisément attaqués par les microbes, tandis que les autres résistent à leur action ou ne sont attaqués qu'à la longue. C'est ainsi que des expériences de fumigation, entreprises par Boussingault, ont appris que les albuminoïdes végétaux contenus dans les tourteaux de colza contiennent à peu près 20 % d'une matière azotée qui ne subit aucune transformation ultérieure. Bien que la nature chimique de ces substances remarquables soit encore inconnue, il est certain que c'est précisément à leur présence que l'on doit attribuer la forte proportion d'azote que l'on trouve dans les terrains riches en humus, comme le terreau de jardin ordinaire, ainsi que dans la tourbe, proportion qui atteint assez souvent 4 % du poids de matière sèche. Dans des climats chauds et secs cette proportion peut devenir bien plus élevée encore. Dans un vieil humus de la Californie, formé dans des conditions de faible humidité et d'aération active, M. Hilgard a même pu constater une teneur en azote de 15 %, présente probablement dans une substance semblable à la chitine, et qui constitue les parois de certains filaments mycéliens. Puisque ces substances azotées aussi constituent une partie intégrante de l'humus, il n'y a pas lieu de s'étonner de la nature complexe de ce corps, et l'on conçoit aussi que, avant de tirer de la teneur en azote d'un sol une conclusion relative à sa fertilité, on doit se rendre compte tout d'abord de la composition qualitative des combinaisons dans lesquelles cet azote se présente.

Les transformations que subit la partie aisément attaquable des albuminoïdes, sous l'influence des microbes, nous allons les considérer en même temps que les changements analogues que subissent les albuminoïdes, résultant du protoplasme des corps morts des microbes eux-mêmes, ou formés sous leur influence immédiate, comme produit de la fixation de l'azote atmosphérique libre.

Cette fixation particulièrement importante pour la fertilité s'observe dans la nature sous deux formes différentes, en premier lieu comme conséquence du développement de certaines espèces de microbes qui, en présence d'une nourriture carbonique appropriée, satisfont leur besoin d'azote en assimilant l'azote libre de l'atmosphère, en second lieu comme conséquence de la symbiose de certains microbes avec les racines des Papilionacées.

G. J. Mulder connaissait déjà le premier de ces deux processus, et c'est avec raison qu'il l'a mis en rapport avec la décomposition des

substances organiques. Cette décomposition s'opère sous l'action combinée, harmonique, d'au moins trois espèces differentes de bactéries, et la source de carbone, qui paraît être leur nourriture carbonique par excellence, est précisément la cellulose. Ces trois espèces ne peuvent être efficacement actives que si la pression de l'oxygène est quelque peu diminuée; il s'ensuit que, dans des conditions artificielles, ce biochimisme doit s'opérer dans une couche liquide d'épaisseur telle que l'oxygène de l'air y puisse être consommé aussi rapidement qu'il y pénètre, tandis que dans le sol il ne s'opère pas à la surface, mais à une certaine profondeur, faible il est vrai.

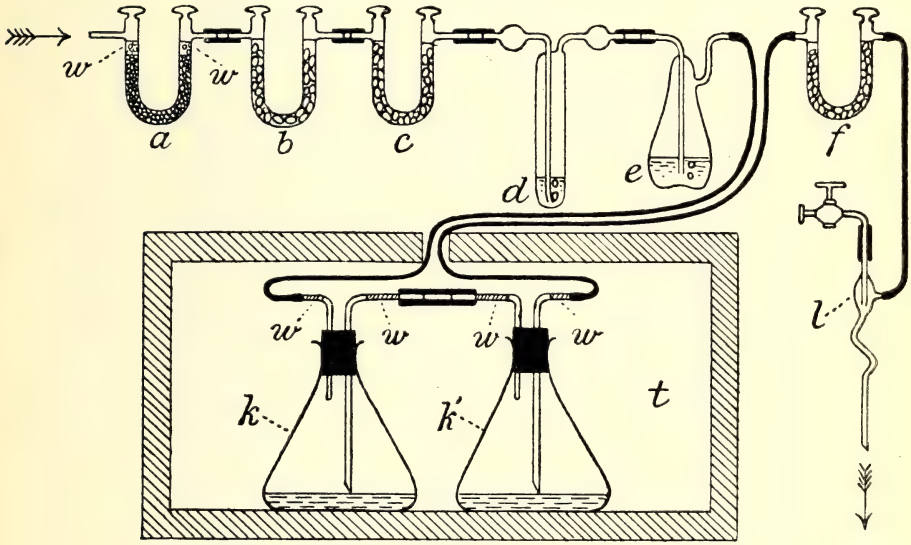


Fig. 1.

Fig. 1. Appareil pour la fixation de l'azote atmosphérique libre avec la cellulose comme source de carbone; *a* chaux sodée; *bcf* ponce imbibée d'acide sulfurique dilué; *d* acide sulfurique concentré; *e* eau; *kk'* flacons de culture avec cellulose dans le thermostat *t*; *l* trompe; *ww'* tampons d'ouate.

La fixation d'azote ne s'opérant que lentement, l'air servant à des expériences de laboratoire, dont la durée est de quelques semaines, doit d'abord passer par un mélange de soude caustique et de chaux et par de l'acide sulfurique dilué et concentré, pour être privée de toute combinaison azotée. Afin que la réaction du liquide reste toujours alcaline, ce qui est nécessaire pour la fixation, on ne peut y introduire qu'une

petite quantité de cellulose, autrement sa consommation rapide produirait trop d'acides. Le mélange suivant convient très bien à l'expérience: 100 parties d'eau de conduite, 2 % de papier à filtrer pur et finement divisé, 2 % de craie et $^1/_{20}$ de biphosphate de potasse, tandis qu'une trace de

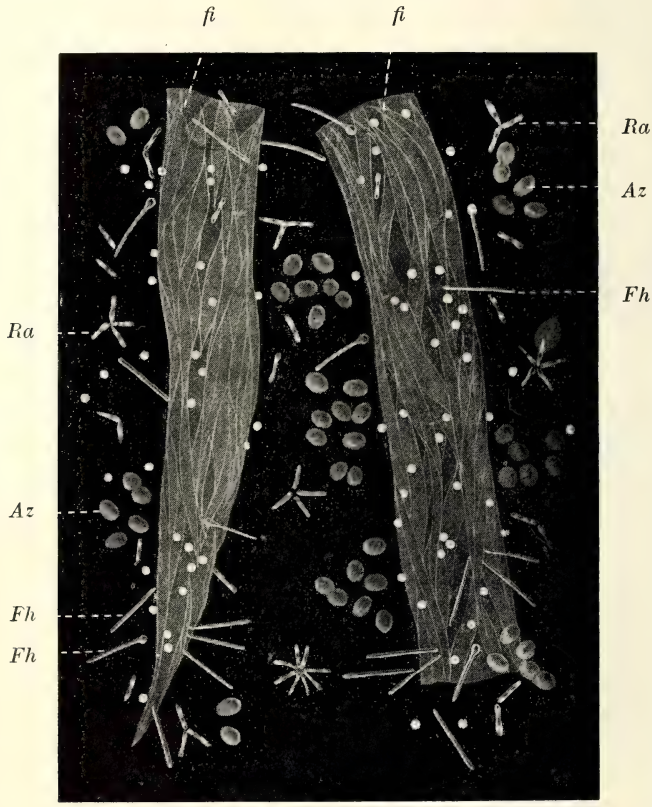


Fig. 2.

Fig. 2. (600). Fibres *fi* du lin, attaquées par les microbes actifs dans la fixation de l'azote libre qui les séparent en fibrilles élémentaires; *Fh* ferment hydrogénique; *Ra Bacillus radiobacter*; *Az Azotobacter chroococcum.*

terreau est nécessaire pour introduire les bactéries fixatrices d'azote, qui paraissent exister partout et qui se développent le mieux vers 25° à 30°. On voit par là que les conditions nécessaires pour le processus existent en divers endroits dans le sol.

Les trois espèces de bactéries actives sont: en premier lieu l'agent

(*Fh*, fig. 2) de la fermentation acéto-butyrique de la cellulose, que l'on pourrait également appeler le „ferment hydrogénique", parce qu'il se forme toujours de l'hydrogène comme produit accessoire. Ce microbe se présente comme de courts filaments ou des bâtonnets, collés contre les fragments de cellulose (*fi*) et pouvant former à leur extrémité une petite spore oblongue ou ronde. En second lieu une espèce de bactéries, apparentée de près aux bactéries des racines des Papilionacées, et que j'appelle *Bacillus radiobacter* (*Ra*) à cause de la façon particulière dont les bâtonnets se ramifient et se disposent. Enfin, en troisième lieu, une espèce du genre remarquable *Azotobacter* (*Az*) qui, par les grandes dimensions de ses bâtonnets et l'excessive rapidité avec laquelle elle se reproduit, constitue de beaucoup la plus grande partie de la masse bactérienne nouvellement formée.

Voici comment ces trois espèces se partagent le travail. Le ferment hydrogénique attaque seul la cellulose et la transforme, par l'action d'un enzyme, en une espèce de sucre qui entre en partie en fermentation, par le ferment lui-même, et donne naissance à de l'acide acétique, de l'acide butyrique, de l'anhydride carbonique et de l'hydrogène; les acides acétique et butyrique forment des sels avec la chaux contenue dans le sol. Une autre partie de ce sucre sert de source de carbone aux deux autres espèces de bactéries, qui peuvent se nourrir en outre des deux sels ainsi formés mais en aucune façon de la cellulose même. De ces deux espèces c'est le *Bacillus radiobacter* qui est le véritable fixateur d'azote, mais, au lieu de garder pour lui seul l'azote qu'il a fixé, il en fait une substance azotée soluble, qui se répand dans le liquide environnant ou dans le sol, où elle peut servir de source d'azote pour divers organismes auxquels appartiennent précisément, dans le cas qui nous occupe, le ferment hydrogénique et l'*Azotobacter*. Ces derniers organismes se servent de cette nourriture azotée pour former leur protoplasme, dont il reste, après la mort, une matière albuminoïde qui provient surtout de l'*Azotobacter*, parce que par sa masse cette espèce l'emporte de beaucoup sur toutes les autres. Comme l'*Azotobacter* peut oxyder, à l'état d'anhydride carbonique et d'eau, non seulement les sels des acides acétique et butyrique, mais encore ces acides eux-mêmes, cet organisme doit aussi avoir quelque importance en maintenant neutre la réaction du milieu environnant.

La quantité d'azote libre, qui peut être fixée de cette manière, est considérable, car une vingtaine de déterminations, effectuées dans mon

laboratoire par M. G. van Iterson, ont appris qu'elle peut atteindre 8 à 9 milligrammes pour chaque gramme de cellulose décomposée; ce qui donnerait annuellement, par exemple dans un bois de hêtres fournissant 4000 kilos de feuilles sèches, un gain d'azote d'environ 25 kilos par hectare.

Il n'y a pas à en douter, cette source universelle de combinaisons

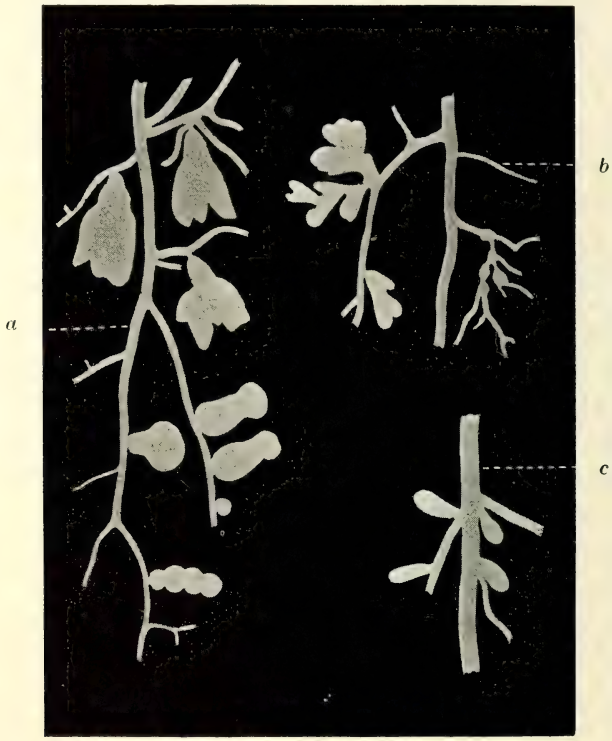


Fig. 3.

Fig. 3 (3). Types de tubercules de Papilionacées; *a* de *Robinia pseudo-acacia* *b* de *Vicia cracca*; *c* de *Trifolium pratense*.

azotées, si elle ne suffit pas aux exigences d'une culture intensive, est du moins plus que suffisante pour satisfaire au besoin d'azote des plantes supérieures dans les conditions naturelles, par exemple pour les forêts dont le bois est régulièrement exploité. Il est même certain qu'il en résulterait une accumulation d'azote désavantageuse pour la végétation, si les bactéries de la dénitrification ne se chargeaient pas de ramener à l'état de

gaz une partie de l'azote fixé, après la transformation des corps albuminoïdes en nitrates, par la nitrification.

Cette conclusion, relative à l'influence des bactéries dénitrifiantes dans le cycle des transformations de l'azote, est inévitable quand on songe à la grande ténacité avec laquelle cet élément reste dans ses combinaisons, comparativement à toutes les autres actions chimiques qui s'opèrent dans le sol, ce qui fait qu'à notre connaissance la dénitrification est le seul processus de destruction universel qui compense la forma-

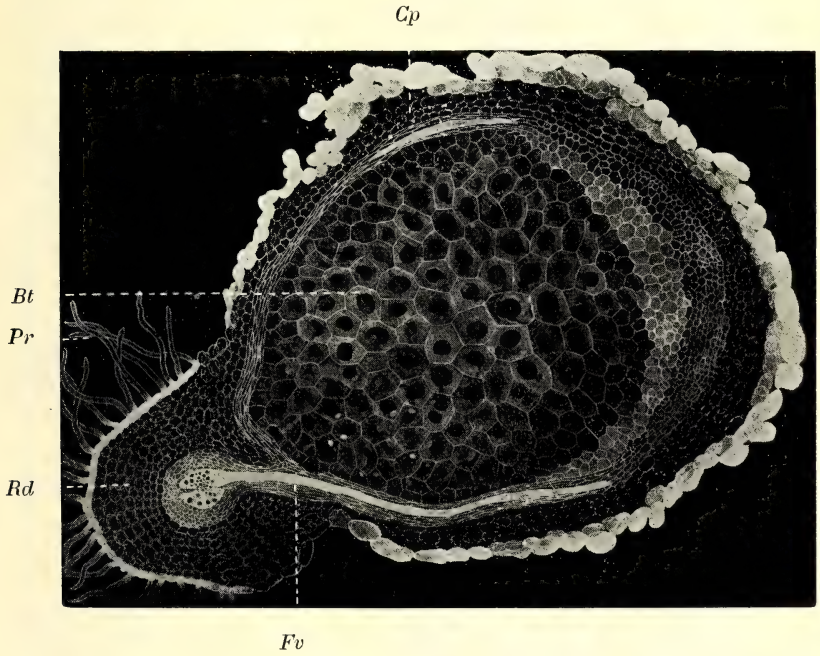


Fig. 4.

Fig. 4 (40). Coupe d'un tubercule de *Vicia faba*; *Rd* racine de la plante mère; *Pr* poils radicaux; *Bt* tissu à bactéroïdes du tubercule; *Cp* écorce; *Fv* faisceau vasculaire du tubercule.

tion incessante de combinaisons azotées. Si cette destruction avait fait défaut nous constaterions, dans le cours des périodes géologiques, une accumulation de ces matières bien plus considérable et bien plus générale que ne nous offrent maintenant les gisements de salpètre et de guano, qui ont du prendre naissance seulement dans des conditions locales et rarement réalisées.

M. Brandt est arrivé à la même conclusion pour ce qui regarde la mer. Sans les bactéries de la dénitrification, qui là aussi existent partout, le salpètre que les rivières y déversent s'y serait accumulé au point que la vie organique y aurait disparu depuis longtemps.

Ce n'est que dans les derniers temps que le passage de l'azote atmosphérique libre à l'état de combinaison, sous l'influence des microbes seuls, a été reconnu comme un phénomène naturel de grande importance; mais déjà en 1886 les remarquables recherches de Hellriegel, au laboratoire d'agriculture de Bernburg, avaient donné la certitude que les plantes papilionacées acquièrent le pouvoir de fixer l'azote de l'air, quand certaines espèces de bactéries du sol pénètrent dans leurs racines et y donnent naissance à des excroissances en forme de tubercule (fig. 3). L'expérience actuellement acquise nous permet de décrire comme suit ce qui se passe dans ces racines.

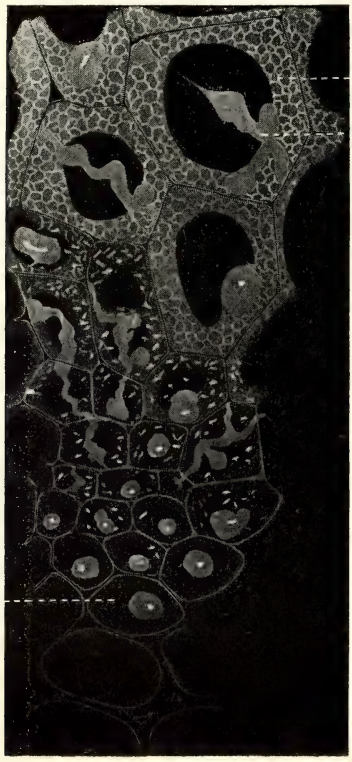


Fig. 5.

Fig. 5 (400). Morceau d'un tubercule de *Vicia faba*, vu sous un plus fort grossissement; *Bt* cellules à bactéroïdes avec filaments de mucus bactérien *Mu*; *Cp* écorce du tubercule.

Certaines bactéries très petites (fig. 7 pag. XXVII) et qui ne sont pas universellement répandues dans le sol, pénètrent, d'une façon qui n'a pas encore été suffisamment élucidée, dans quelques-unes des cellules des jeunes racines de la plante (pois, trèfle, vesce, lupin, serradella etc.), et provoquent une segmentation excessive et tout à fait anormale de ces cellules (fig. 4), donnant ainsi naissance à des excroissances plus ou moins fortement développées,

les tubercules bien connus, que l'on peut considérer comme des racines latérales métamorphosées. Les bactéries se multiplient rapidement dans le tissu intérieur de ces tubercules, dont le contenu cellulaire finit par être une combinaison des substances vivantes constitutives de deux organismes de nature aussi différente que possible: d'une bactérie et d'une plante supérieure. Bientôt les bactéries subissent des modifications très considérables, tant au point de vue de la forme qu'au point de vue de leurs propriétés: elles finissent par ressembler quelque peu aux groupements étoilés de *Bacillus radiobacter* et perdent le pouvoir de se développer en dehors des cellules de la plante qu'elles habitent. C'est dans cet état qu'on leur donne le nom de „bactéroïdes" (*Bt*) et le tissu de la plante qui les contient est le „tissu à bactéroïdes" (*Bt* fig. 5). Bien qu'incapables de se reproduire, ces „bactéroïdes" doivent néanmoins être considérés comme des êtres vivants, et ils possèdent le pouvoir de produire, moyennant le concours du protoplasme des cellules nourricières, qui apportent la nourriture carbonique nécessaire à leur nutrition, — probablement un hydrate de carbone, — une combinaison azotée aux dépens de l'azote libre venant de l'extérieur; ils cèdent ce produit à la plante qui en est pénétrée, au point que toutes ses parties, tant aériennes que souterraines, sont mises en état de se développer davantage et de se fournir de composés azotés plus compliqués.

Tout comme dans le cas du *Bacillus radiobacter*, la nature de la substance sécrétée par les bactéroïdes est encore inconnue, mais la grande analogie qui existe entre les rapports de la première espèce avec *Azotobacter* d'une part et ceux des bactéroïdes avec le protoplasme des racines des Papilionacées d'autre part, nous donne le droit d'attendre que l'explication complète de la première relation, qui se prête mieux que l'autre à des recherches expérimentales, fera aussi la lumière sur la seconde.

De même que *B. radiobacter*, dont elles sont de si proches parents, les bactéries des racines des Papilionacées (fig. 7) sont, à l'état libre, des bâtonnets très fins, mobiles ou immobiles, ayant une forte tendance à former du mucus (*Mu* fig. 5). Elles se laissent cultiver aisément, en dehors de la plante, sur un terrain de culture solide composé d'une décoction de l'une ou l'autre plante, p. ex. de feuilles de pois ou de trèfle, à laquelle on a ajouté 2 % de sucre de canne et 10 % de gélatine, c. à d. contenant aussi bien une source de carbone que de l'azote combiné, ce qui est indispensable pour ces expériences de culture, puisque les bactéries des Papilionacées ne sont capables de fixer l'azote

libre que dans l'intérieur des racines de ces plantes. Aussi la formation des bactéroïdes ne s'observe-t-elle pas, dans ces cultures artificielles, si ce n'est d'une façon très incomplète.

La grande influence de la plante nourricière sur ces remarquables produits se manifeste encore d'une tout autre manière, dont le fait suivant donne la preuve. Tandis qu'il est prouvé que c'est précisément la même espèce de bactérie qui pénètre dans la racine du trèfle et dans celle de la vesce, les bactéroïdes du trèfle (*Btt*, fig. 6) sont globuleux ou pyriformes, alors que ceux de la vesce (*Btv*) sont ramifiés. Mais ce fait n'est pas unique, une vraie infinité de cas analogues pourrait être citée.

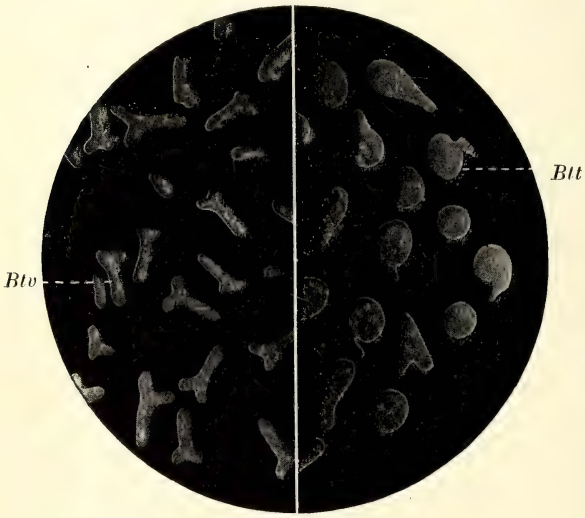


Fig. 6.

Fig. 6 (1000). *Btt* bactéroïdes du trèfle; *Btv* bactéroïdes de la vesce.

Les bactéries des Papilionacées présentent encore entr'elles des différences notables d'espèce. C'est ainsi que l'on trouve chez le serradella et le lupin jaune des organismes bien différents de ceux des racines des autres Papilionacées, très rares dans le sol et ne se rencontrant abondamment que là où les plantes en question ont déjà été cultivées antérieurement. Ce fait explique la circonstance suivante. Si l'on veut défricher une nouvelle portion de bruyère ou de sable des dunes pauvre en azote combiné, et que l'on se propose d'y introduire de l'azote au moyen de serradella ou de lupin, on doit opérer d'abord une infection artificielle avec quelques charretées d'une terre provenant d'un ancien champ de serradella ou de lupin, car on peut être certain que, sans cette précaution, et quoique les bactéries vulgaires des Papilionacées soient présentes en nombre suffisant, ces plantes ne se développeraient pas par défaut de leurs symbiontes propres.

Il règne cependant encore beaucoup d'incertitude au sujet de l'état dans lequel doivent se trouver les bactéries des Papilionacées pour que l'infection d'espèces déterminées de ces plantes soit suivie d'une fixation d'azote satisfaisante, et il devient de plus en plus probable que le rendement d'azote des plantes de culture ordinaires, telles que les pois, les haricots, le trèfle et la vesce, dont les bacilles se rencontrent partout, il est vrai, mais le plus souvent sous une forme peu virulente, comme on l'appelle, pourrait être amélioré en employant pour l'infection des formes plus actives. La difficulté réside toutefois en ceci que l'on ne connaît pas encore exactement les causes qui déterminent cette virulence. On peut bien tenir pour certain que la pression de l'oxygène a une influence prédominente, mais à un point de vue bactériologique il est très difficile de régler exactement cette pression, et le mieux est encore de laisser à la nature une liberté aussi grande que possible, c. a d. de permettre l'influence de facteurs dont on ne saurait tenir compte, ce qui exclut évidemment une intervention rationnelle. Il est bien certain qu'en employant des cultures pures on n'obtient généralement aucun résultat. Voilà ce que prouvèrent, il y a plusieurs années déjà, les expériences entreprises à Bernburg par feu le Prof. HELLRIEGEL, à l'aide des cultures pures que j'avais obtenues à Delft; nous avons toujours observé avec elles une croissance moins forte des plantes d'expérience et une fixation d'azote moins grande que quand l'infection avait été faite, simplement et grossièrement, au moyen de racines et de tubercules radicaux broyés, ou même rien qu'avec le sol où les Papilionacées en question s'étaient déve-

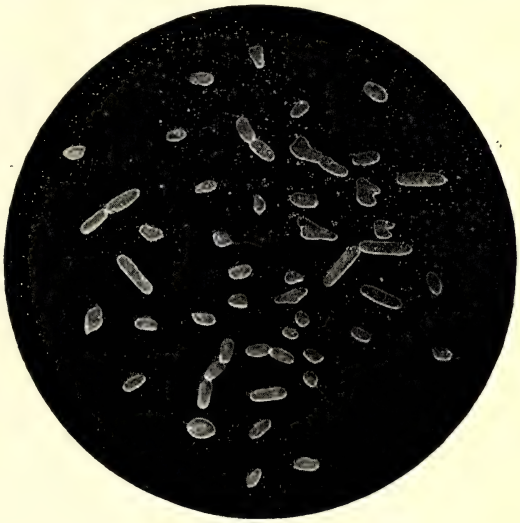
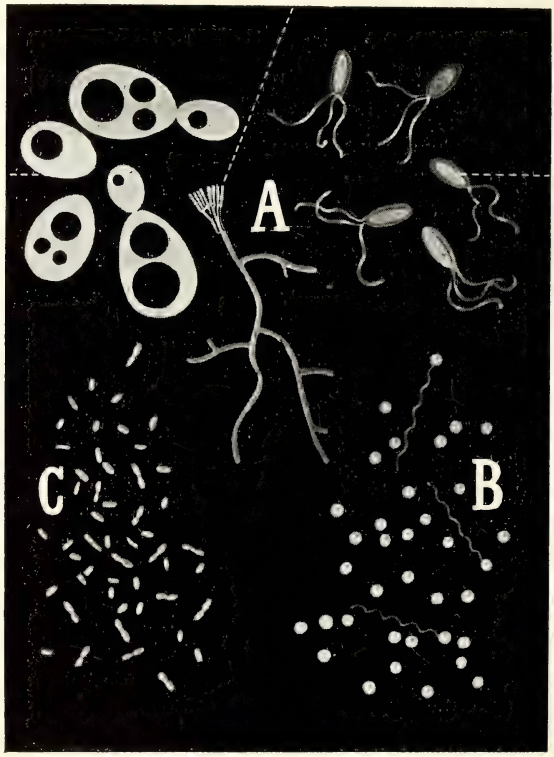


Fig. 7.

Fig. 7 (1000). Culture des bactéries (*Bacillus radicicola*) de *Vicia faba* dans une solution diluée de sucre de canne en décoction de feuilles de pois.

loppées antérieurement. Plus tard ce résultat négatif a été confirmé en grand à l'aide des cultures pures, appelées „nitragine" par les intéressés, et que l'on a introduites dans le commerce fort mal à propos, mais qui ont

1

2 

3

Fig. 8.

Fig. 8. A. Organismes qui forment de l'ammoniaque aux dépens des matières albuminoïdes 1. (25) Espèce de *Pénicillium*. 2. (1000) Levure rouge du sol. 3. (1000) *Bacillus fluorescens liquefaciens* avec cils.

B. (1500). Ferment des nitrites avec cils.

C. (1500). Ferment des nitrates.

eu du moins cette utilité, que les expériences que l'on a faites avec elles ont fait comprendre combien il était nécessaire de connaître la nature de la virulence, et d'organiser dans les laboratoires agronomiques des recherches systématiques à ce sujet.

Le produit final de la fixation de l'azote libre, de quelque manière qu'il ait été obtenu, est, comme nous venons de le voir, du protoplasme vivant, appartenant soit à la cellule microbienne, comme dans le cas de la combinaison *Radiobacter-Azotobacter*, soit à la cellule végétale, comme dans le cas des Papilionacées. La mort de la cellule fait que le protoplasme se transforme en matière albuminoïde. Mais, comme les plantes supérieures sont incapables d'assimiler cette substance, elle serait perdue dans le sol s'il n'y avait partout certains microbes capables de la transformer en ammoniaque, et d'autres microbes encore transformant cette ammoniaque en nitrates par la nitrification.

La formation d'ammoniaque, ou plus exactement de carbonate d'ammonium, aux dépens de matières albuminoïdes est une fonction excessivement répandue dans le monde des microbes, et à coup sûr la plus importante de toutes les phases de minéralisation des corps organiques. Les espèces de microbes les plus diverses, et les plus communément répandues dans le sol, se chargent de cette fonction; par exemple des moisissures ordinaires (Fig. 8, A, 1) quand le milieu ambiant est quelque peu acide, ainsi que les „levures rouge" (A, 2) et „blanche" du sol, appartenant au groupe des Blastomycètes. Dans le cas d'une réaction alcaline ce sont surtout des bactéries qui sont actives, notamment les espèces les plus vulgaires, comme *Bacillus fluorescens liquefaciens* (A, 3). Il n'y a donc rien d'étonnant à ce que les matières albuminoïdes, de provenance tant animale que végétale, et même celles qui proviennent des microbes eux-mêmes, soient des substances très passagères dans le sol, — tout comme dans les eaux d'ailleurs, — avec cette restriction toutefois qu'un cinquième environ en est difficilement attaquable.

La façon dont s'opère cette transformation de l'albumine n'est pas encore connue dans tous ses détails, mais on sait qu'elle consiste en deux actions différentes. Dans la première l'albumine est rendue soluble par des enzymes peptonisants, élaborés par certains microbes, et c'est dans la seconde qu'il se forme de l'ammoniaque, à l'intérieur du corps des microbes, aux dépens de l'albumine peptonisée et dissoute. Les sels ammoniacaux qui se forment de cette façon peuvent parfois être transportés à de grandes distances par des filaments de mycélium; dans d'autres cas ils sont immédiatement mis en liberté hors de la cellule.

Les combinaisons ammoniacales, non seulement celles qui ont pris naissance dans le sol même, mais encore toutes celles qui y ont été

introduites d'autre manière, subissent des transformations ultérieures par les organismes de la nitrification, dont l'influence sur la fertilité est des plus grandes.

C'est vers 1891 que M. Winogradsky a découvert ces remarquables bactéries et a fixé leurs conditions vitales. Il a fait voir qu'elles ne sont capables de former des nitrates que dans le cas où les solutions nutritives employées ne contiennent presque pas de substances organiques en dissolution. Cela veut dire que les microbes nitrifiants croissent et agissent précisément là où la nourriture manque pour les microbes ordinaires; et ce sont eux qui rendent instables les combinaisons ammoniacales même dans l'eau pure. Dans le sol la quantité de substances organiques solubles est généralement assez petite pour ne pas empêcher la nitrification; des substances difficilement solubles, comme la cellulose, ne la gênent pas, ce qui fait que dans des détritus de feuilles et dans l'humus des bois ce processus peut s'opérer sans interruption.

La nitrification s'opère en deux phases, auxquelles correspondent deux espèces de bactéries. La première, — le ferment des nitrites (fig. 8, B), — oxyde les sels ammoniacaux en formant de l'acide nitreux libre, qui se combine à l'état de sel avec la potasse ou la chaux contenue dans le sol; la deuxième, — le ferment des nitrates (fig. 8, C), — transforme le nitrite ainsi formé en nitrate, par une nouvelle addition d'oxygène.

Il est aisé de cultiver le ferment des nitrites sur des plaques d'agar à carbonate de chaux, bien lavées et imbibées d'un peu de phosphate de potassium et de chlorure d'ammonium; on obtient alors des colonies jaune citron ou brunâtres, formées de bactéries globulaires munies d'un long cil.

Le ferment des nitrates est de toute autre nature; il se présente comme une bactérie très petite, difficilement visible, dont on n'a pas encore pu obtenir avec certitude une culture pure, privée de bactéries étrangères. Ce ferment est surtout remarquable par la quantité minimale qui s'en trouve dans des solutions de nitrite fortement nitrifiantes, où il est presque introuvable par les méthodes microscopiques, et qui, à l'œil nu, ont tout à fait l'air d'être absolument privées de bactéries. Peut-être la vie organique ne fournit-elle pas d'autre exemple d'un processus chimique d'une telle intensité mis en train par une si petite quantité de matière vivante.

Les conditions physiques capitales de la nitrification sont une forte humidité et un libre accès de l'air; si l'aération est incomplète le sal-

pètre formé dans le sol peut même disparaître rapidement sous l'action des bactéries de la dénitrification. Ces circonstances sont tellement importantes que le but principal du travail de la terre dans l'agriculture doit être de donner au sol une telle structure que l'oxydation y soit partout favorisée et la réduction diminuée autant que possible.

Comme les plantes supérieures s'emparent avec avidité du salpètre, on retrouve cette substance avec la plus grande facilité dans les plantes elles-mêmes, qui commencent par l'amasser pour ne la faire servir que plus tard à la formation d'autres combinaisons azotées; — parfois même cette transformation n'a pas lieu. Chez les plantes herbacées surtout, l'accumulation de salpètre dans les tissus est souvent tellement considérable qu'après l'enfouissement leur feuillage vert peut être considéré non seulement comme „engrais à matière albuminoïde", mais encore comme „engrais à salpètre". Le moyen le plus facile de se rendre compte de la teneur en nitrate du sol est d'ailleurs de chercher ce corps dans les plantes qui y croissent, en découpant à diverses hauteurs dans la tige des plaques que l'on plonge dans une solution de sulfate de diphénylamine; l'intensité de la coloration bleue donne la mesure de la richesse en salpètre de la plante, donc aussi du sol.

Dans des conditions ordinaires, la nitrification exige non seulement la présence des ferments actifs proprement dits, mais encore celle d'autres microbes vulgaires, qui en assurent la régularité par la minéralisation des substances organiques. Il s'ensuit qu'il n'y a pas moins de sept à huit espèces de bactéries, à propriétés et fonctions très différentes, qui doivent opérer simultanément, et dans un ordre exactement déterminé, pour effectuer le passage de l'azote libre à l'état de nitrate, du moins si c'est la cellulose qui sert de source de carbone, — bien une preuve de l'étonnante complication des actions biologiques dans le sol.

En 1885, Frank a fait voir que plusieurs arbres de nos bois, tels que le chêne, le hêtre, le charme, le pin commun et bien d'autres plantes et arbustes, entre autres la bruyère à balai, produisent des racines enveloppées d'un épais manteau de mycélium, qui dans certains cas pénètre même jusque dans l'intérieur des cellules des racines et que l'on ne peut pas considérer comme un parasite nuisible, mais plutôt comme un symbionte utile, avantageux et même indispensable pour la nutrition. On donne à cette association le nom de „mycorhize". A vrai dire, cette découverte n'était pas nouvelle, car bien avant déjà on savait que

les racines de divers saprophytes incolores de l'humus de nos bois de hêtre et de sapin, tels que *Monotropa hypopitys*, sont recouvertes de filaments mycéliens qui en traversent même les couches extérieures; mais la constatation du fait que ces mycorhizes sont universellement répandus était nouvelle, et dans la suite on en a trouvé bien d'autres exemples, et des plus surprenants, chez des groupes de plantes très différents.

Pour examiner de plus près les rapports entre ces organismes, nous trouvons des sujets d'étude bien appropriés dans les premiers stades de développement de plusieurs de nos plus belles Orchidées de serre, telles que les genres *Cattleya*, *Laelia*, *Angraecum* et beaucoup d'autres. Ceux qui se sont occupés de la culture de ces plantes savent que parfois leurs graines germent facilement, mais que dans d'autres cas cette germination est excessivement difficile, sinon impossible. On crût y reconnaître l'influence de l'un ou l'autre microbe, qui n'existait pas partout, et qui devait pénétrer dans le jeune germe pour lui donner le pouvoir de continuer son développement. Cette supposition fut confirmée et l'on sait maintenant que l'organisme en question est le mycélium d'une moisissure.

Les graines et les plantules de *Cattleya mossiae* et de deux ou trois autres espèces, provenant de la magnifique collection d'Orchidées de Jhr. Ch. Smissaert à Apeldoorn, et fournies au Laboratoire de bactériologie à Delft, en divers stades de leur développement, par l'hortulanus M. Oversluys, ont permis de faire à ce sujet les constatations suivantes.

Les graines excessivement fines de la plante que je viens de citer se composent, comme celles de toutes les autres Orchidées, d'un embryon où l'on ne reconnaît ni bourgeon, ni racine embryonnaires, et dont le tégument, qui est en forme de poche et rempli d'air, tombe sitôt que la germination est en train.

Au commencement de la germination la graine se gonfle fortement et l'embryon indivis, qui ne se compose que de quelques cellules remplies d'albumine et d'huile, se colore légèrement en vert sous l'action de la lumière. Si le mycélium de la moisissure symbiotique fait défaut, la segmentation cellulaire et la croissance s'arrêtent là et les jeunes germes pâlissent et périssent au bout de peu de temps. Quand il est présent, au contraire, l'embryon continue à se développer et il se forme peu à peu un petit tubercule vert (*Pt*, fig. 9) où l'on reconnaît à la partie supérieure, quand il a atteint une grosseur d'un mm. environ,

un bourgeon embryonnaire *Vg*, en même temps qu'une grosse racine *Ra* se fait jour, quelque part sur le côté, à travers une déchirure de l'écorce. Ce n'est qu'au bout de 8 à 12 années que la plante peut fleurir.

Dans les tubercules embryonnaires le mycélium se reconnaît aisément

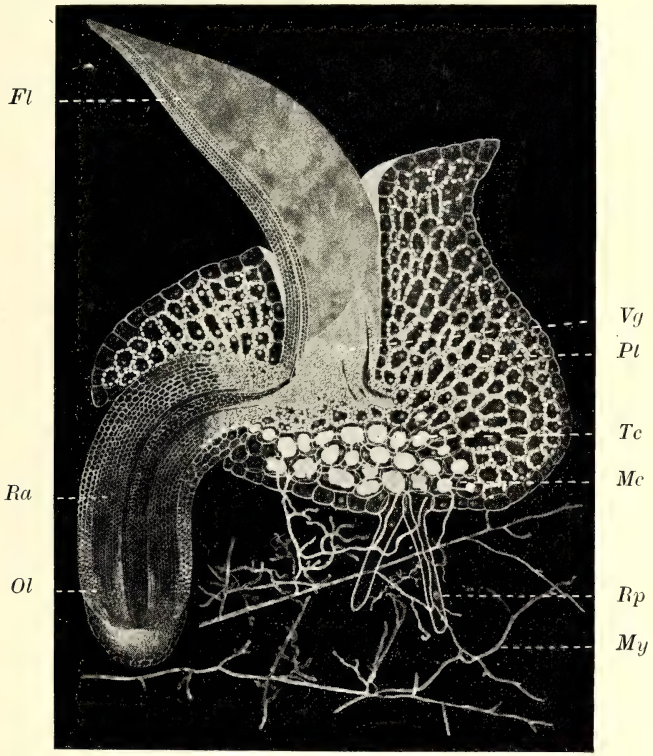


Fig. 9.

Fig. 9 (50). Coupe d'un jeune embryon de *Cattleya mossiae*; *Pt* le prothalle avec les poils radicaux *Rp*; *Fl* la première feuille; *Vg* le point végétatif du bourgeon; *Ra* la première racine avec les oléoplastes *Ol*; *My* mycélium du symbionte; *Mc* les cellules à mycélium; *Tc* les cellules nutritives.

au microscope, et on peut le cultiver en transportant des plaques des tubercules sur un terrain de culture solide, qui ne contient que fort peu de substance organique soluble; tel est p. ex. de l'agar pur avec des traces de phosphate de potassium et de nitrate d'ammonium, où l'on voit

s'étendre en tous sens les ramifications excessivement grêles et caractéristiques de la moisissure.

Il est très intéressant de poursuivre les changements qui s'opèrent dans les graines de *Cattleya*, quand on les sème, avec et sans ce mycélium, sur la même plaque translucide d'agar; au bout d'environ trois semaines on constate déjà une grande différence, l'avantage étant pour les premières, et en même temps on voit que toutes les moisissures étrangères sont sans influence sur le processus de la germination ou lui sont même défavorables.

La manière dont le mycélium pénètre dans la racine peut s'observer aisément. Les filaments suivent de préférence les cellules du porte-embryon ou choisissent à cet effet les poils radicaux *Rp* qui se rencontrent ça et là, en groupes de 3 à 5 à la surface inférieure de l'embryon; il n'y a que quelques filaments qui traversent directement l'épiderme. Ce n'est que quand ils ont atteint des cellules relativement profondes que ces filaments continuent à se développer, en subissant des transformations que l'on retrouve d'une façon à peu près identique chez beaucoup d'autres mycorhizes. On voit d'abord la cavité cellulaire se remplir presque tout entière de masses mycéliennes (*Mc*), enroulées en pelote, qui donnent naissance, dans les cellules plus profondes, à des masses granuleuses compactes et brunâtres (*Tc*), ne ressemblant plus du tout à un mycélium. Comme l'examen microscopique a appris que ces masses sont consommées plus tard par la petite plante de *Cattleya* comme nourriture de réserve, nous pouvons donner aux cellules qui les contiennent le nom de „cellules nutritives".

On n'a pas pu trouver de mycélium dans les autres parties de la plante. Par contre, dans les jeunes cellules voisines du sommet de la racine on observe des inclusions particulières, ressemblant fort aux granulations des cellules nutritives; mais on n'est pas parvenu à démontrer qu'il y a quelque rapport direct entre ces inclusions et le mycélium. Ces inclusions (*Ol*), que l'on trouve aussi dans d'autres jeunes organes des Orchidées, ont été décrites pour la première fois par M. Wakker, qui leur a donné le nom d'oléoplastes; il est à désirer que de nouvelles recherches soient entreprises à leur sujet, car elles ont indubitablement une grande importance dans le développement de ces végétaux.

Pour en revenir au mycélium, il y a lieu de se demander s'il est nourri par l'embryon, ou bien si c'est l'embryon qui est nourri par lui, ou encore si les deux éventualités sont réalisées à la fois.

Si l'on songe que diverses espèces d'Orchidées, dans les racines desquelles on trouve un mycélium qui n'est pas précisément le même que le symbionte de *Cattleya*, mais en est du moins très rapproché, appartiennent aux habitants incolores de l'humus, p. e. la *Neottia nidus avis* de notre flore, et que ces plantes enlèvent leur nourriture organique à l'humus du sol, sans aucun doute par le concours du symbionte, il est tout naturel de conclure que la fonction du mycélium de *Cattleya* doit être la même; la réponse à la question précédente sera donc que c'est le mycélium qui nourrit le germe.

Mais de quelle nature, se demandera-t-on, est la nourriture que le mycélium transporte vers l'embryon vert, qui de son côté, grâce à la chlorophylle, produira certainement lui-même une nourriture organique aux dépens de l'acide carbonique de l'air.

A ce propos, M. Stahl a prouvé que les plantes à mycorhize évaporent généralement peu d'eau; par le courant de transpiration elles n'enlèvent donc au sol que fort peu de nourriture minérale, et le petit nombre, voire même l'absence de poils radicaux est une circonstance qui y contribue. Le mycorhize doit donc avoir comme fonction importante de pourvoir la plante de sels inorganiques, et de rendre par là l'évaporation moins nécessaire.

Mais le pouvoir du symbionte de transformer en combinaisons ammoniacales les substances albuminoïdes qui sont répandues de tous côtés dans le sol environnant, et qui comme telles ne sont pas assimilables pour les plantes supérieures, a une importance beaucoup plus grande encore. Ces matières sont absorbées par le mycélium et y sont certainement transportées sur de grandes distances jusqu'à la plante à mycorhize même, qui reçoit ainsi la nourriture azotée nécessaire. Quelques auteurs ont cru devoir chercher l'utilité du symbionte dans une fixation d'azote libre, mais des recherches faites exprès m'ont appris que dans les mycélia de *Cattleya* et *Orchis* une telle fixation ne s'opère pas.

On pourrait encore se demander s'il y aurait quelque avantage pour certaines plantes supérieures, vertes, à pouvoir extraire du sol des substances organiques sans azote, alors même qu'elles sont en état d'en former elles-mêmes au moyen d'acide carbonique. Il semble qu'on doive répondre affirmativement à cette question, car on a pu s'assurer, par des expériences de cultures faites avec plusieurs espèces d'algues inférieures vertes, que ces organismes-là du moins se développent beaucoup plus rapidement quand ils se nourrissent avec une nourriture organique,

comme le sucre, que lorsqu'ils doivent vivre de l'acide carbonique seul; on ne risque donc pas de se tromper quand on suppose qu'il en sera de même pour les plantes à mycorhize. Si le mycorhize a tant d'importance à plus d'un point de vue, il n'y a rien d'étonnant à ce que, dans le développement graduel du règne végétal, cette association ait pris naissance, dans plusieurs divisions indépendantes de ce règne, comme un organe destiné à la nutrition au moyen des substances organiques et inorganiques contenues dans le milieu environnant.

Dans ses „Leçons sur les phénomènes de la vie", CLAUDE BERNARD a prononcé les mots mémorables suivants: „Le but de toute science, tant des êtres vivants que des corps bruts, peut se caractériser en deux mots: prévoir et agir". Tel aussi doit être le but de la Microbiologie Agricole, de la jeune science encore dans sa période de formation, dont j'ai voulu vous donner, en quelques fragments, un aperçu rapide. Et s'il est vrai, comme il y en a beaucoup qui le soutiennent, que plus tard l'histoire de la civilisation qualifiera le 19e siècle de „siècle des microbes", parce que c'est dans son cours que l'homme est parvenu à triompher des germes malfaisants des épidémies, on a toute raison de croire qu'à la fin du 20e siècle la microbiologie agricole, qui s'occupe spécialement des microbes utiles, aura aussi atteint son but et portera à son tour le cachet caractéristique: *prévoir et agir*.

ARCHIVES NÉERLANDAISES

DES

Sciences exactes et naturelles.

L'ÉTAT LIQUIDE ET L'ÉQUATION D'ÉTAT

PAR

J. D. VAN DER WAALS [1]).

On a fait voir à diverses reprises que l'équation d'état, où a et b sont des constantes, rend bien qualitativement les phénomènes, mais n'est pas capable de fournir des résultats numériquement exacts. En particulier M. Daniel Berthelot, en comparant l'équation d'état avec les recherches expérimentales de M. Amagat, a fait voir que de certaines lignes du réseau isothermique l'allure générale peut être exactement déduite de l'équation d'état; telles sont p. ex. le lieu géométrique des points pour lesquels pv est un minimum et d'autres lignes semblables; mais la véritable situation de ces lignes, ainsi qu'on la déduit des recherches de M. Amagat, s'écarte assez considérablement de celle que l'équation d'état ferait prévoir.

C'est cette circonstance qui nous a conduit à considérer les grandeurs a et b comme des fonctions de la température et du volume. M. Clausius le premier a proposé une pareille modification pour a et, au lieu d'admettre pour cette grandeur une valeur constante, il l'a multipliée par $\frac{273}{T}$. C'est surtout pour la bonne représentation de la tension de vapeur saturée qu'une pareille modification semblait nécessaire.

Moi-même j'avais d'ailleurs mis en lumière, dès l'abord, que la grandeur a était probablement une constante, mais que la grandeur b ne l'était certainement pas. Une des circonstances que je croyais avoir établie avec la plus grande certitude, tant par voie théorique que par

[1]) Traduit de *Versl. Kon. Akad. Amsterdam*, 27 juin 1903.

comparaison avec les expériences d'ANDREWS, c'est que la grandeur b doit diminuer en même temps que le volume. C'est ainsi que pour l'acide carbonique à l'état gazeux et à 13°1 j'ai calculé pour b la valeur 0,00242, et pour l'état liquide j'ai trouvé des valeurs s'abaissant jusqu'à 0,001565. Mais, comme la loi de variation de b était inconnue, j'ai souvent dû faire comme si b était constant. Dans les pages suivantes je me propose maintenant de faire voir que, si l'on se contente des hypothèses que j'avais faites au commencement, savoir a constant et b variable avec le volume, les grands écarts disparaissent en majeure partie, et qu'il est possible d'admettre déjà dès maintenant pour b une loi de variabilité avec le volume, telle que le calcul donne dans beaucoup de cas des valeurs numériquement exactes, même pour l'état liquide à de basses températures.

Commençons donc par calculer la tension de la vapeur saturée au-dessus du liquide à basse température. Des conditions de coexistence pour une substance simple, savoir que p, T et le potentiel thermodynamique doivent être les mêmes pour les deux phases, nous déduisons

$$\left(pv - \int p dv\right)_1 = \left(pv - \int p dv\right)_2$$

ou bien

$$\left(pv - \frac{a}{v} - RT \int \frac{dv}{v-b}\right)_1 = \left(pv - \frac{a}{v} - RT \int \frac{dv}{v-b}\right)_2.$$

Si nous admettons que b reste constant, c. à d. est indépendant du volume, la dernière équation prend la forme bien connue:

$$\left[pv - \frac{a}{v} - RT \log(v-b)\right]_1 = \left[pv - \frac{a}{v} - RT \log(v-b)\right]_2.$$

A vrai dire cette équation n'est pas directement appropriée au calcul de la pression de coexistence; on doit plutôt la considérer comme une relation entre les volumes spécifiques, donc aussi entre les densités des phases coexistantes. Mais à de basses températures, lorsque la phase vapeur, que nous avons représentée par l'indice 2, est très peu dense et satisfait donc à très peu près aux lois des gaz parfaits, elle peut parfaitement servir au calcul de la tension de la vapeur saturée. Elle prend alors la forme suivante:

$$pv_1 - \frac{a}{v_1} - RT \log(v_1 - b) - RT = RT \log \frac{p}{RT}.$$

Des réductions successives, assez évidentes pour qu'il soit inutile d'entrer dans des détails, donnent:

$$pv_1 - \frac{a}{b} + \frac{a(v_1 - b)}{bv_1} - \left(p + \frac{a}{v_1^2}\right)(v_1 - b) = RT \log \frac{p(v_1 - b)}{RT}$$

$$pb - \frac{a}{b} + \frac{a}{v_1^2 b}(v_1 - b)^2 = RT \log \frac{p}{p + \frac{a}{v_1^2}}$$

$$pb - \frac{a}{b} + \frac{v_1 - b}{b}[RT - p(v_1 - b)] = RT \log \frac{p}{p + \frac{a}{v_1^2}}$$

$$\frac{-p\frac{v_1(v_1 - 2b)}{b} - \frac{a}{b}}{RT} + \frac{v_1 - b}{b} = \log \frac{p}{p + \frac{a}{v_1^2}}.$$

On peut maintenant négliger en toute sécurité p par rapport à $\frac{a}{v_1^2}$. Même si p était égal à une atmosphère, cette pression serait encore plus petite qu'un millième de $\frac{a}{v_1^2}$. De même on peut négliger $p\,\frac{v(v - 2b)}{b}$ vis à vis de $\frac{a}{b}$, ou $pv_1(v_1 - 2b)$ vis à vis de a, et cela pour la même raison, puisque $\frac{a}{v_1(2b - v_1)}$ est du même ordre de grandeur que $\frac{a}{v_1^2}$.

L'équation se réduit ainsi à

$$\log \frac{p}{\frac{a}{v_1^2}} = -\frac{\frac{a}{b}}{RT} + \frac{v_1 - b}{b}. \qquad (1)$$

Dans le cas limite où nous pouvons poser $v_1 = b$, nous obtenons:

$$\log \frac{p}{\frac{a}{b^2}} = -\frac{\frac{a}{b}}{RT}.$$

Introduisons maintenant les grandeurs critiques, c. à d. faisons usage des relations:

$$p_c v_c = \frac{1}{27}\frac{a}{b^2} \text{ et } RT_c = \frac{8}{27}\frac{a}{b};$$

alors l'équation servant au calcul de p devient:

$$-\log\frac{p}{p_c} = \frac{27}{8}\frac{T_c}{T} - \log 27,$$

ou bien, comme $\log 27 = 3{,}3$ et est donc presque égal à $\frac{27}{8}$, d'une manière très approchée:

$$-\log\frac{p}{p_c} = 3{,}375\,\frac{T_c - T}{T}.$$

Cette dernière relation est à fort peu près la même que celle que M. Kamerlingh Onnes a déduite, par un procédé graphique, de l'équation d'état avec a et b constants, savoir:

$$-\log\frac{p}{p_c} = 3{,}4\left(\frac{T_c - T}{T}\right)^{1)},$$

et qui s'applique d'une façon approchée jusqu'à la température critique, tandis que nous venons de la démontrer pour de basses températures seulement. Si dans l'équation (1) nous n'introduisons pas immédiatement $v_1 = b$, nous pouvons l'écrire

$$\log\frac{p}{\frac{a}{b^2}\left(\frac{b}{v_1}\right)^2} = -\frac{\frac{a}{b}}{RT} + \frac{v_1 - b}{b}$$

ou bien

$$\log\frac{p}{\frac{a}{b^2}} = -\frac{\frac{a}{b}}{RT} + \frac{v_1 - b}{b} - 2\log\frac{v_1}{b}.$$

---

[1]) Ces *Archives*, (2), 5, 676, 1900 (Livre jubilaire de M. Lorentz).

Pour des valeurs de v_1 qui ne sont pas beaucoup plus grandes que b, on peut remplacer l'expression $log \frac{v_1}{b}$ par $\frac{v_1 - b}{b}$ et l'on obtient ainsi

$$-log \frac{p}{p_c} = \frac{27}{8} \frac{T_c}{T} + \frac{v_1 - b}{b} - log\, 27.$$

La valeur de $\frac{v_1 - b}{v}$ varie avec la température et ne s'annulle que pour $T = 0$. On peut la calculer au moyen de la relation:

$$\frac{a}{v_1^2}(v_1 - b) = RT.$$

Cette dernière équation peut encore s'écrire:

$$\frac{8}{27} \frac{T}{T_c} = \frac{\left(\frac{v_1}{b} - 1\right)}{\left(\frac{v_1}{b}\right)^2},$$

La valeur $\frac{v_1 - b}{b} = \frac{1}{5}$ correspondrait à $\frac{T}{T_c} = \frac{15}{32}$ tandis que $\frac{v_1 - b}{b} = \frac{1}{4}$ correspond à $\frac{T}{T_c} = 0{,}54$. Pour $\frac{T}{T_c} = \frac{1}{2}$ la valeur de $\frac{v_1 - b}{b}$ est égale à 0,2125. Comme la grandeur $\frac{v_1 - b}{b}$ varie avec la température, le terme $\frac{27}{8} \frac{T_c}{T}$ ne fait pas connaître la variation toute entière de p avec la température, mais la différence n'est pas grande. Nous pourrions déduire des équations précédentes la valeur de

$$\frac{T}{p} \frac{dp}{dT},$$

mais il est plus simple de la calculer au moyen de l'équation:

$$T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T.$$

Pour des phases coexistantes cette relation devient

$$T\frac{dp}{dT}-p=\frac{\varepsilon_2-\varepsilon_1}{v_2-v_1},$$

ou bien

$$T\frac{dp}{dT}-p=\frac{\frac{a}{v_1}-\frac{a}{v_2}}{v_2-v_1}=\frac{a}{v_1v_2}. \tag{2}$$

Aux basses températures on trouve ainsi:

$$\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}-1=\frac{\frac{a}{v_1}}{RT}=\frac{\frac{a}{b}}{RT}-\frac{\frac{a(v_1-b)}{v_1b}}{RT},$$

ou bien

$$\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}-1=\frac{\frac{a}{b}}{RT}-\frac{v_1}{b},$$

ou encore

$$\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}=\frac{27}{8}\frac{T_c}{T}-\frac{v_1-b}{b}.$$

Pour $T=T_c$ l'équation (2) donne:

$$\left(\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}\right)_c=4,$$

de sorte que le coefficient, par lequel on doit multiplier $\frac{T_c}{T}$ pour trouver la valeur de $\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}$, à la plus haute température dont il peut être question pour la courbe de tension, ne diffère pas beaucoup de celui qui se rapporte aux plus basses températures où le liquide peut encore exister sans passer à l'état solide.

Voilà donc un des exemples les plus remarquables du fait que l'équation d'état, avec a et b constants, peut rendre l'allure générale d'une grandeur conformément à la réalité, tandis que les valeurs numériques sont notablement différentes. Car la marche de la tension de vapeur est réellement rendue, du moins approximativement, par la formule:

$$-\log\frac{p}{p_c}=f\frac{T_c-T}{T},$$

mais la valeur de f, au lieu d'étre égale à 4, — ou un peu plus

basse —, a été trouvée à peu près égale à 7 pour un grand nombre de substances.

Avant d'aller plus avant dans cette voie, je veux encore calculer la valeur de quelques autres grandeurs, telles qu'on les déduit de l'équation d'état avec a et b constants, pour l'état liquide aux basses températures.

Supposons de nouveau que p soit si petit que l'on puisse écrire

$$\frac{a}{v^2}(v-b) = RT;$$

nous déduisons alors

$$1 = \left(\frac{T}{v}\frac{dv}{dT}\right)_{p=0} \times \left\{\frac{v}{v-b} - 2\right\}.$$

Pour $\frac{T}{T_c} = 0{,}585$ (éther à 0°), $\frac{v}{v-b} = 4{,}7$ ainsi qu'on peut le tirer de

$$\frac{8}{27}\frac{T}{T_c} = \frac{\left(\frac{v}{b} - 1\right)}{\left(\frac{v}{b}\right)^2}.$$

Avec cette valeur $\frac{v}{v-b} = 4{,}7$ nous trouvons

$$\frac{T}{v}\left(\frac{dv}{dT}\right)_{p=0} = \frac{1}{2{,}7},$$

d'où résulte, pour le coefficient de dilatation sous faible pression et à cette température qui est assez basse pour que la pression puisse être négligée, la valeur

$$\frac{1}{v}\left(\frac{dv}{dT}\right)_{p=0} = \frac{0{,}00367}{2{,}7} = 0{,}00136.$$

Si nous comparons cette valeur avec celle fournie par l'expérience, et pour laquelle nous pouvons admettre 0,001513, nous voyons que comme valeur approchée elle est satisfaisante. La circonstance que l'équation précédente (3) fournit pour $\frac{1}{v}\left(\frac{dv}{dT}\right)_{p=0}$ une valeur infiniment grande

pour $v = 2b$, c. à d. pour $\frac{T}{T_c} = \frac{27}{32}$, est tout à fait d'accord avec cette autre que l'isotherme est tangente à l'axe V pour $\frac{T}{T_c} = \frac{27}{32}$; elle nous apprend donc que l'équation (3) ne pourra donner que des valeurs approchées pour des valeurs de T beaucoup plus basses.

Si nous calculons le coefficient de compressibilité β, savoir $-\left(\frac{1}{v}\frac{dv}{dp}\right)_T$, pour le même état liquide, nous trouvons:

$$-v_1\left(\frac{dp}{dv_1}\right)_T = \frac{RTv_1}{(v_1-b)^2} - \frac{2a}{v_1^2} = \frac{a}{v_1^2}\left(\frac{v_1}{v_1-b} - 2\right)$$

ou bien

$$\frac{1}{\beta} = 27p_c\left(\frac{b}{v_1}\right)^2\left(\frac{v_1}{v_1-b} - 2\right).$$

En nous servant des données précédentes et posant $p_c = 37{,}5$ atm., nous trouvons

$$\beta = 0{,}0006 \text{ environ.}$$

Cette valeur est beaucoup trop grande, puisque l'expérience ne donne que 0,00016; on voit donc qu'ici l'équation d'état avec a et b constants ne donne même plus une valeur approchée.

De la relation connue:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = -1$$

résulte

$$\frac{T}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\left(-v\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$$

et par conséquent

$$\frac{T}{v}\left(\frac{dv}{dT}\right)_p \times \frac{1}{\beta} = \frac{a}{v^2}\ ^{1)}.$$

Avec la valeur expérimentale employée tantôt on aurait donc, pour l'éther à 0°:

---

[1]) *Cont.*, 2e éd., p. 171.

$$\frac{273 \times 0{,}001513}{0{,}00016} = 27 \times 37{,}5 \left(\frac{b}{v}\right)^2,$$

ou bien

$$2{,}5 = \left(\frac{b}{v}\right)^2.$$

D'après cette équation, v devrait donc être plus petit que b, ce qui serait évidemment une absurdité si b ne variait pas avec le volume.

Si l'on calcule la valeur de $b = \frac{RT_c}{8p_c}$ on trouve $b = 0{,}0057$ environ et l'on constate que le volume liquide est réellement plus petit que cette valeur. Car, si l'on divise le volume liquide moléculaire par le volume gazeux moléculaire normal, on trouve à peu près 0,0047 [1]). Par là la variabilité de b est incontestablement prouvée, de sorte qu'une équation d'état, qui ne tient pas compte de cette circonstance, ne peut en aucune façon s'accorder avec les données relatives à l'état liquide.

Revenons maintenant à l'équation:

$$-\log\frac{p_c}{p} = f\frac{T_c - T}{T},$$

qui est approximativement vérifiée par l'expérience, mais avec une valeur de f à peu près deux fois aussi grande que celle que l'on déduit de l'équation d'état où a et b sont des constantes. Demandons-nous quelle modification on doit apporter à cette équation pour rendre compte de cette valeur deux fois plus forte. La réponse de M. Clausius a été qu'il fallait remplacer la constante a par une fonction de la température, p. ex. par $a\,\frac{273}{T}$.

Quand on n'y regarde pas de trop près, on dirait que par là le but est atteint. Il ne l'est toutefois qu'en apparence. Il est bien vrai que par cette transformation le valeur de f s'est élevée jusqu'à 7 pour $T = T_c$, mais aux basses températures on arrive alors à des conséquences qui sont en contradiction avec les faits. Si l'on calcule notamment, comme à la p. 6, la valeur de

$$T\frac{dp}{dT} - p = \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{v_2 - v_1},$$

---

[1]) *Cont.*, 2e éd., p. 172.

et que l'on tient compte de ce que $\varepsilon = -2\frac{a}{v}\frac{273}{T}$, on trouve

$$\frac{Tdp}{pdT} - 1 = \frac{2\frac{a}{v_1}\frac{273}{T}}{RT}.$$

Aux basses températures on pourra poser $v_1 = b$ et l'on aura approximativement:

$$\frac{Tdp}{pdT} = 2\frac{a}{b}\frac{273}{RT^2},$$

ou bien [1])

$$\frac{T}{p}\frac{dp}{dT} = 2 \times \frac{27}{8}\left(\frac{T_c}{T}\right)^2.$$

Pour $\frac{T}{T_c} = \frac{1}{2}$ on ne trouve plus alors une valeur deux fois plus grande que celle que l'on déduit de a constant, mais une valeur quatre fois plus grande.

Si l'on cherche ce que donne l'équation

$$\left[pv - \int pdv\right]_1 = \left[pv - \int pdv\right]_2$$

avec cette expression de a, on trouve:

$$-\log\frac{p}{p_c} = 2 \times \frac{27}{8}\left(\frac{T_c}{T}\right)^2 - \log\left(27\frac{T_c}{T}\right) + 1.$$

Pour s'accorder avec $f\left(\frac{T_c}{T} - 1\right)$ le premier terme du 2^d membre aurait dû être $2 \times \frac{27}{8}\frac{T_c}{T}$ et le second aurait dû être, non $\log 2 \times 27$, mais $\log 27^2$.

Puisque la circonstance qui a engagé à considérer a comme une fonction de la température, savoir l'allure de la tension de vapeur, est si mal rendue par la transformation introduite, il ne sera pas nécessaire de continuer dans cette voie, — d'autant plus que cette transformation seule ne pourra jamais rendre compte du fait que les volumes liquides peuvent devenir plus petits que b.

---

[1]) *Cont.*, p. 171.

Si nous avions admis pour a une variation avec la température moins rapide que celle exprimée par $a \frac{T_c}{T}$ et si nous avions choisi p. ex. $a e^{1-\frac{T}{T_c}}$, une partie des difficultés précédentes serait tombée.

Nous aurions trouvé alors

$$\frac{T}{p}\frac{dp}{dT} - 1 = \left(1 + \frac{T}{T_c}\right)\frac{a e^{1-\frac{T}{T_c}}}{RTv_1}.$$

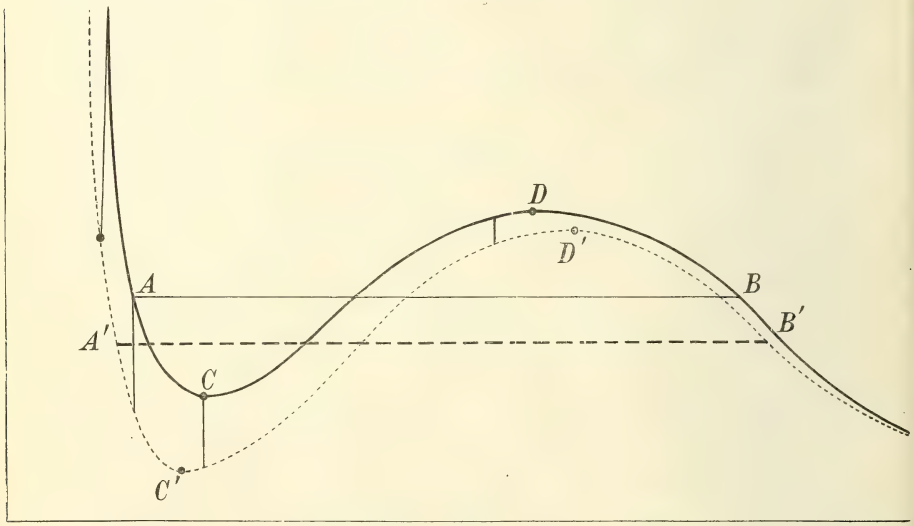
Or $\left(1 + \frac{T}{T_c}\right) e^{1-\frac{T}{T_c}}$ est une expression qui devient égale à 2 pour $T = T_c$ et s'élève jusqu'à $e = 2{,}71828\ldots$ pour $T = 0$; elle varie donc peu. Mais le terme qui aurait dû devenir égal à $log\ 27^2$ serait également resté bien au-dessous de cette valeur. Voilà une des raisons pour lesquelles il m'a semblé nécessaire d'examiner jusqu'à quel point une variation de b seule serait en état de rendre compte de l'allure de la tension de vapeur.

Comme je n'osais pas espérer autrefois qu'une variabilité de b pourrait expliquer l'allure de la tension de vapeur, telle qu'elle nous est donnée par l'expérience, et surtout parce qu'il m'était impossible de l'exprimer mathématiquement, j'ai cherché maintes fois s'il n'y aurait pas moyen de trouver d'autres circonstances qui pourraient élever le facteur f de $\frac{27}{8}$ au double à peu près de cette valeur. Comme la grandeur $\frac{a}{v}$ exprime la quantité d'énergie qu'il y a de plus dans l'état gazeux raréfié que dans l'état liquide, et comme en vertu de la valeur de l'expression $\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}$ cette quantité paraît n'être que la moitié de ce qu'elle devrait être, je me suis demandé si la transformation de liquide en vapeur ne devrait pas être considérée comme double. Il pourrait notamment se produire deux transformations: savoir celui de liquide en vapeur et celui de molécules complexes en molécules simples. S'il en était ainsi, l'état liquide différerait de l'état gazeux, même pour ces substances-là que nous avons toujours considérées comme normales; il serait donc réellement question de „molécules liquidogènes" et de „molécules gazogènes". Mais on devrait alors avoir quelques relations assez remarquables. D'abord les deux transformations exigeraient la même quantité d'énergie, et en outre, à chaque température, la quantité des molécules

„liquidogènes" présentes dans le liquide devrait toujours être supérieure à celle contenue dans l'état gazeux d'une quantité qui serait proportionnelle à $\frac{p(v_2-v_1)}{T}$. On aurait alors l'équation suivante:

$$\frac{Tdp}{pdT}-1=\frac{\frac{a}{v_1}-\frac{a}{v_2}+(x_2-x_1)E}{p(v_2-v_1)}=\frac{a}{v_1v_2p}+\frac{(x_2-x_1)\varepsilon}{p(v_2-v_1)}.$$

Toutefois, comme je ne suis pas parvenu à déduire cette variation du nombre des molécules liquidogènes des règles de la thermodynamique, ni à rendre compte de ces relations remarquables, je suis revenu de cette idée; d'autant plus que de cette manière encore on n'explique pas comment le volume liquide peut s'abaisser au-dessous de b.



Si l'on demande quelle espèce de modification on doit apporter à l'équation d'état avec a et b constants pour abaisser la tension de vapeur, on peut donner à cette question la réponse suivante. Toute modification par laquelle la pression diminue d'une quantité d'autant plus forte que le volume est plus petit satisfait à la condition posée. Supposons que dans la figure ci-jointe l'isotherme en trait plein se rapporte à a et b constants, et que la droite AB, tracée conformément à la règle connue, représente à ses extrémités les phases coexistantes, les points C et D donnant les phases dont la pression est un maximum ou un minimum.

Supposons en outre que la ligne pointillée ait été tracée de telle manière qu'aux grands volumes elle coïncide pratiquement avec la première, mais qu'elle s'abaisse au-dessous de celle-ci d'autant plus que le volume devient plus petit. Par là le point D' est déplacé vers la droite et le point C' vers la gauche; en effet, aux points qui sont placés exactement au-dessous de D et C le $\frac{dp}{dv}$ est positif sur la ligne pointillée; ces deux points sont donc situés dans la partie labile de l'isotherme modifiée et les limites de la région labile doivent donc être en dehors de l'espace compris entre ces deux points. Mais il est clair aussi, et voilà ce qui nous importe le plus, que si nous traçons de nouveau, pour l'isotherme modifiée et d'après la règle connue, la droite des phases coexistantes, cette droite sera située plus bas que la ligne AB. En effet, par la modification introduite dans l'isotherme l'aire de la figure au-dessus de AB est devenue plus petite, tandis qu'au-dessous de cette droite l'aire a augmenté. Pour faire donc en sorte que les deux aires redeviennent égales, on devra tracer la droite $A'B'$ notablement plus bas. Il est évident que B' sera par là à la droite de B et on peut s'attendre à ce que A' vienne à la gauche de A.

Nous avons toutefois posé la question d'une manière trop générale; pour le but que nous nous proposons d'atteindre nous devrions la formuler ainsi: quelle modification devons-nous faire subir aux grandeurs a et b pour que la tension de vapeur, se rapportant à une température qui est la même fraction de T_c, soit plus basse que celle que l'on trouve avec a et b constants, — et même serait-il plus exact de ne pas parler de la valeur absolue de la pression, mais de sa valeur réduite $\frac{p}{p_c}$. Si l'on voulait conserver la figure précédente comme guide, les modifications à apporter à a et b devraient donc être telles que par là les valeurs de p_c et T_c ne fussent pas, ou du moins pas considérablement changées.

Si l'on rend a une fonction de la température, on aurait alors à comparer les deux équations:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

et

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{aT_c}{Tv^2},$$

qui fournissent toutes deux $RT_c = \frac{8}{27}\frac{a}{b}$ et $p_c = \frac{1}{27}\frac{a}{b^2}$, donc les mêmes valeurs de T_c et p_c, si a et b sont du moins les mêmes dans les deux équations. Pour des valeurs égales de T et v la valeur de p donnée par l'isotherme modifiée est plus petite qu'avec a et b constants et la différence augmente à mesure que le volume diminue. D'après la figure que nous venons de considérer, la valeur du rapport $\frac{p}{p_c}$ sera, pour une même valeur de $\frac{T}{T_c}$, plus petite pour l'isotherme modifiée que pour l'isotherme primitive. Une variation de a, par laquelle a augmenterait à mesure que v diminue, aurait une influence de même sens; je n'ai toutefois pas soumis une pareille possibilité à un examen approfondi, parce que je suis arrivé antérieurement (voir Livre-jubilaire de M. Lorentz, p. 407) à ce résultat, que les valeurs des coefficients de compressibilité des liquides ne s'expliquent que par une pression moléculaire de la forme $\frac{a}{v^2}$. L'hypothèse de l'existence de molécules complexes dans l'état liquide, par laquelle la pression cinétique prendrait la forme $\frac{RT}{v-b}\Phi(v, T)$, où la fonction $\Phi(v, T)$ serait telle que sa valeur augmenterait à mesure que v augmente, conduirait aussi à une valeur plus petite de $\frac{p}{p_c}$ pour une même valeur de $\frac{T}{T_c}$; en supposant notamment que la complexité des molécules eût disparu à l'état critique, de sorte que les valeurs de T_c et p_c n'auraient pas changé; il est d'ailleurs possible qu'il en serait encore ainsi même s'il existait des molécules complexes à l'état critique. Cette éventualité ne pourrait toutefois être mise en lumière que par des recherches faites dans ce but, et dans ce cas les propriétés de la figure que nous venons de tracer ne seraient pas suffisantes pour en rendre compte. Je viens toutefois de faire voir qu'une complexité des molécules ne peut pas être considérée comme la cause probable du grand écart entre la valeur réelle de la tension de vapeur et celle que l'on déduit de l'équation d'état avec a et b constants. Il ne reste donc plus qu'à revenir à ma manière de voir d'il y a trente ans et d'admettre une variabilité de b telle qu'à un plus petit volume corresponde une plus petite valeur de b. Il est clair qu'une pareille variabilité rend la pression cinétique $\frac{RT}{v-b}$

plus petite que si b restait constant, et cela d'autant plus que v est plus petit; par là nous rendons aussi compte du fait qu'il peut exister des volumes liquides plus petits que la valeur de b qui correspond à de très grands volumes et que j'ai déjà représentée antérieurement par b_l (Livre jubilaire de M. Bosscha, p. 47). Quand je dis: revenir à mon ancien point de vue, je m'exprime mal, puisqu'à vrai dire je ne l'ai jamais abandonné. Seule mon ignorance de la loi de variabilité était cause qu'il m'était impossible de développer les conséquences de cette diminution de b, mais dans mon travail sur l'équation d'état et la théorie du mouvement cyclique" [1]) et dans la note que je viens de citer, parue dans le livre jubilaire de M. Lorentz, on pourra voir que je me plaçais encore au même point de vue.

Dans mes premières tentatives pour trouver une cause de la décroissance de b avec le volume, je ne suis pas parti de cette idée qu'une valeur plus petite de b signifierait réellement un plus petit volume des molécules. Comme b_l représente le quadruple du volume moléculaire, une valeur plus petite de b signifie un plus petit multiple de ce volume. On voit donc que dans cet ordre d'idées la diminution de b ne signifie pas une diminution réelle de dimension des molécules. Pour distinguer on pourrait l'appeler une quasi-diminution.

L'existence d'une pareille quasi-diminution des molécules est à peine douteuse. Dans ses „Vorlesungen" M. Boltzmann, se basant sur cette hypothèse que l'état d'équilibre, c. à d. d'entropie maxima, coïncide avec l'état le plus probable, a dû tenir compte de la probabilité de coïncidence des sphères de distance; et en comparant l'expression qu'il avait trouvé de cette manière pour l'entropie maxima avec $R\int\frac{dv}{v-b}$ (l'entropie à l'état d'équilibre d'après l'équation d'état), il a pu déterminer quelques-uns des coefficients dans l'expression:

$$b = b_l\left\{1 - \alpha\left(\frac{b_l}{v}\right) + \beta\left(\frac{b_l}{v}\right)^2 \ . \ . \ . \ \right\}.$$

Cette méthode est indirecte. J'ai moi-même tâché de déterminer l'influence de la pénétration des sphères de distance sur la grandeur de la pression. Les valeurs trouvées pour les coefficients par ces deux

---

[1]) Ces *Archives*, (2), 4, 231, 1901.

méthodes n'étaient pas les mêmes. M. J. D. VAN DER WAALS JR. a fait voir plus tard [1]) que par la méthode directe on retrouve pour α la même valeur que M. BOLTZMANN, si l'on conçoit l'influence sur la pression un peu autrement que je ne l'ai fait. Depuis je suis tenté d'admettre comme exacts les coefficients calculés par M. BOLTZMANN.

Ces valeurs ne conviennent toutefois que pour des molécules sphériques, et c'est tout au plus pour des molécules monoatomiques qu'il est permis d'admettre une forme sphérique. Pour des molécules polyatomiques il n'est pas impossible que l'on doive trouver des coefficients beaucoup plus petits. D'ailleurs, pour le calcul de l'intégrale $\int \frac{dv}{v-b}$ on a besoin de connaître tous les coefficients, et on ne peut pas s'attendre à ce que les calculs, nécessaires pour leur détermination, soient effectués de si tôt. On se rappellera l'énorme travail qu'a coûté à M. VAN LAAR le seul calcul de β.

Pour les molécules complexes il y a encore une autre cause probable de la diminution de b avec le volume, ou par augmentation de la pression cinétique, donc de la densité. Il se pourrait que la molécule devint réellement plus petite. Si les atomes se meuvent dans la molécule, ce dont il est presque impossible de douter, elles ont besoin d'un certain espace libre, et il est fort probable, sinon certain, que par suite de l'augmentation de la pression que les molécules exercent les unes sur les autres cet espace deviendra plus petit. Toutefois, comme le mécanisme moléculaire nous est encore complètement inconnu, il n'est pas possible de dire immédiatement si cette diminution de volume doit avoir une influence notable sur l'allure de l'isotherme. En appliquant la théorie du mouvement cyclique à l'équation d'état, j'ai tâché de trouver une formule exprimant une pareille diminution réelle du volume des molécules avec le volume occupé par la matière. M. VAN LAAR l'a vérifiée au moyen des observations de M. AMAGAT pour l'hydrogène, et, bien que dans cette vérification de nouvelles difficultés se soient présentées, l'accord est du moins tel que la formule en question peut être employée dans tous les cas comme une relation approchée, exprimant la variatio de b avec v. Cette formule, qui peut être différente suivant les cas, je l'appliquerai sous la forme suivante:

$$\frac{b-b_0}{v-b} = 1 - \left(\frac{b-b_0}{b_l-b_0}\right)^2. \qquad (4)$$

[1]) Ces *Archives*, (2), 8, 285, 1903.

Dans cette formule b_l et b_0 représentent les limites de b, la première pour un volume infiniment grand, la deuxième pour le volume le plus petit auquel il est possible de réduire la matière. Pour de plus amples détails je renvoie à mon travail sur l'équation d'état et la théorie du mouvement cyclique. Dans ses calculs, M. VAN LAAR est arrivé à ce résultat que l'accord n'est possible que si l'on admet une diminution de b_0 avec T, une conclusion à laquelle j'étais déjà arrivé moi-même (ces *Archives*, (2), 4, 267, 1901) en appliquant ma formule à l'acide carbonique. Si tel est réellement le cas, et s'il y a moyen d'en rendre compte par l'une ou l'autre modification de la formule, compatible avec la manière dont elle a été déduite, il y aura entre les deux manières de concevoir une variation de b avec v, comme quasi-diminution ou comme diminution réelle, cette différence-ci, que dans le premier cas b ne varie pas avec T et que dans le deuxième il varie au contraire. Le fait que $\left(\frac{dp}{dT}\right)_v$ ne reste pas absolument constant plaide en faveur de la deuxième manière de voir.

Mais provisoirement je ne m'occuperai ni de ces questions ni de ces difficultés, et je me bornerai à faire voir que la formule précédente (4), exprimant la variation de b avec v, est réellement capable de faire disparaître les grandes divergences que nous venons de constater jusqu'ici. Cette formule est d'ailleurs bien appropriée pour en déduire quelques conséquences générales, relatives à la diminution de b avec v. Je ne considérerai pas une variation possible de b avec T. En appliquant la formule je ferai en outre l'hypothèse $b_l = 2\, b_0$. On voit ainsi que parmi toutes les formes dont j'ai reconnu la possibilité (voir aussi ma note du livre jubilaire de M. BOSSCHA) j'en prends une en quelque sorte arbitraire. Plus tard j'effectuerai peut-être les calculs nécessaires pour examiner jusqu'à quel point il est nécessaire et possible d'introduire des modifications pour améliorer encore l'accord avec l'expérience.

A. Tension de la vapeur saturée.

Commençons par calculer la tension de la vapeur saturée aux basses températures, et écrivons à cet effet sous la forme suivante l'équation qui exprime l'égalité de potentiel thermodynamique pour des phases coexistantes:

$$\left[pv - \frac{a}{v} - RT\int\frac{d(v-b)}{v-b} - RT\int\frac{db}{v-b}\right]_1 = \left[\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ \right]_2$$

ou

$$\left[pv - \frac{a}{v} - RT\,log\,(v-b) - RT\int\frac{db}{v-b}\right]_1 = \left[\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ \right]_2$$

J'ai déjà fait voir antérieurement, dans mon travail sur „la signification cinétique du potentiel thermodynamique" [1]), quelle est la signification du terme $RT\int\frac{db}{v-b}$; c'est notamment le travail effectué par la pression cinétique sur la molécule, pendant qu'elle passe de façon réversible de l'état de la première phase à celui de la seconde, et que son volume augmente, soit en apparence, soit réellement comme nous nous le figurons à présent. Puisque nous venons d'admettre une formule pour b, nous sommes capables de calculer ce travail; telle est d'ailleurs une des raisons pour lesquelles je me sers de l'idée d'une „augmentation réelle". La valeur de ce travail dépend évidemment de la forme particulière que nous admettons pour b; mais il est certain qu'il doit être positif, dès que nous admettons que b augmente avec v.

Pour faciliter le calcul de $\int\frac{db}{v-b}$, je vais représenter par z l'expression $\frac{b-b_0}{b_l-b_0}$, de sorte que $db = (b_l-b_0)\,dz$; de plus, d'après la forme choisie pour b (formule 4):

$$\frac{b_l-b_0}{v-b} = \frac{1-z^2}{z};$$

on a donc $\int\frac{db}{v-b} = \int\frac{1-z^2}{z}\,dz = log\,z - \frac{1}{2}z^2$.

Substituant cette valeur dans l'expression du potentiel, nous obtenons:

$$pv - \frac{a}{v} - RT\,log\,(v-b) - RT\,log\,\frac{b-b_0}{b_l-b_0} - \frac{1}{2}RT\left(\frac{b-b_0}{b_l-b_0}\right)^2.$$

Si nous considérons de basses températures, de sorte que la deuxième phase est un gaz peu dense, on peut écrire $pv = RT$, $log\,(v-b) = -\,log\,\frac{p}{RT}$ et $\frac{b-b_0}{b_l-b_0} = 1$. Nous obtenons donc:

---

[1]) Ces *Archives*, (1), 30, 137, 1896.

$$pv_1 - \frac{a}{v_1} - RT\,log\,(v_1 - b_1) - RT\,log\,\frac{b_1 - b_0}{b_l - b_0} - \frac{1}{2}RT\left(\frac{b_1 - b_0}{b_l - b_0}\right)^2 =$$

$$= RT + RT\,log\,\frac{p}{RT} - \frac{1}{2}RT$$

ou bien

$$pv_1 - \frac{a}{v_1} - RT - RT\,log\,\frac{b_1 - b_0}{b_l - b_0} + \frac{1}{2}\,RT\,\frac{b_1 - b_0}{v_1 - b_1} = RT\,log\,\frac{p(v_1 - b_1)}{RT}$$

ou encore

$$pb_1 - \frac{a}{b_1} + RT\frac{v_1 - b_1}{b_1} - \frac{p\,(v_1 - b_1)^2}{b_1} - RT\,log\,\frac{b_1 - b_0}{b_l - b_0} +$$

$$+ \frac{1}{2}\,RT\,\frac{b_1 - b_0}{v_1 - b_1} = RT\,log\,\frac{p}{p + \frac{a}{v_1{}^2}}.$$

Jusqu'ici nous n'avons encore introduit aucune approximation pour l'état liquide.

Si nous réunissons dans le premier membre les termes qui contiennent p, nous obtenons comme terme unique en p:

$$-p\,\frac{v_1{}^2 - 2\,b_1 v_1}{b_1}.$$

Puisque dans l'état liquide v_1 n'est pas beaucoup plus grand que b_1 et reste plus petit que $2\,b_1$, nous pouvons certainement négliger ce terme, puisqu'il reste toujours inférieur à pb_1. Si dans le second membre nous négligeons aussi p vis à vis de $\frac{a}{v_1{}^2}$, l'équation déterminant la tension de vapeur aux basses températures peut s'écrire:

$$log\,\frac{p}{\frac{a}{v_1{}^2}} = -\frac{\frac{a}{b_1}}{RT} + \frac{v_1 - b_1}{b_1} - log\,\frac{b_1 - b_0}{b_l - b_0} + \tfrac{1}{2}\,\frac{b_1 - b_0}{v_1 - b_1}. \qquad (5)$$

Admettons un moment, pour fixer les idées, que même dans le cas où b est variable on puisse écrire:

$$RT_c = \frac{8}{27}\,\frac{a}{b_l}$$

et

$$p_c = \frac{1}{27}\frac{a}{b_l^2};$$

l'équation (5) peut alors s'écrire:

$$log \frac{p}{27\, p_c \left(\frac{b_l}{v_1}\right)^2} = -\frac{27}{8}\frac{T_c}{T}\frac{b_l}{b_1} + \frac{v_1 - b_1}{b_1} - log\frac{b_1 - b_0}{b_l - b_0} + \tfrac{1}{2}\frac{b_1 - b_0}{v_1 - b_1}.$$

Si nous comparons maintenant cette expression avec

$$-log\frac{p}{p_c} = f\left(\frac{T_c}{T} - 1\right),$$

nous voyons qu'il est possible de faire en sorte que le facteur de $\frac{T_c}{T}$ soit voisin de 7; on n'a qu'à poser $\frac{b_l}{b_1} = 2$, c. à d. à admettre que sous des volumes égaux aux volumes liquides aux basses températures les molécules sont deux fois plus petites qu'à l'état gazeux. Le bon accord de la valeur du coefficient de $\frac{T_c}{T}$ ne suffit toutefois pas pour mettre la valeur calculée d'accord avec celle que l'on déduit de la loi, approchée il est vrai, suivie par la tension de vapeur aux basses températures. Pour cela il faut en outre que la valeur de l'expression $\left[log\, 27\left(\frac{b_l}{v_1}\right)^2 \frac{b_l - b_0}{b_1 - b_0}\right] + \frac{1}{2}\frac{b_1 - b_0}{v_1 - b_1} + \frac{v_1 - b_1}{b_1}$ diffère peu de 7.

Or, pour pouvoir juger de la valeur de cette expression, nous devons revenir à l'équation d'état, et examiner ce que nous pouvons conclure dans le cas où p peut être négligé vis à vis de $\frac{a}{v^2}$; nous écrivons donc:

$$\frac{a}{v_1^2}(v_1 - b_1) = RT = \frac{8}{27}\frac{a}{b_l}\frac{T}{T_c}.$$

Exprimons b_1 et v_1 au moyen de la grandeur z. Nous avons:

$$b_1 = b_0 + z(b_l - b_0)$$

et

$$v_1 - b_1 = \frac{z}{1 - z^2}(b_l - b_0),$$

ou bien

$$v_1 = b_0 + \left(z + \frac{z}{1-z^2}\right)(b_l - b_0).$$

Substituant ces valeurs dans l'équation précédente et posant $b_l = nb_0$, nous obtenons l'équation

$$\frac{8}{27}\frac{T}{T_c} = \frac{n(n-1)\frac{z}{1-z^2}}{\left\{1 + \left(z + \frac{z}{1-z^2}\right)(n-1)\right\}^2}.$$

Posant $n = 2$, on trouve que $z = \frac{1}{4}$ correspond à $\frac{T}{T_c} = 0{,}8$

$z = \frac{1}{5}$ „ „ $\frac{T}{T_c} = 0{,}7$

$z = \frac{1}{6}$ „ „ $\frac{T}{T_c} = 0{,}65$

$z = \frac{1}{7}$ „ „ $\frac{T}{T_c} = 0{,}615.$

Pour de très petites valeurs de z on peut négliger z^2 par rapport à 1, et alors z est déterminé par l'équation suivante, plus simple:

$$\frac{8}{27}\frac{T}{T_c} = \frac{2z}{(1+2z)^2},$$

qui nous fait trouver, pour $\frac{T}{T_c} = \frac{1}{2}$, la valeur $z = \frac{1}{9}$. Pour ces petites valeurs de z on a $\frac{b_1 - b_0}{v_1 - b_1} = 1$, $\frac{v_1 - b_1}{b_1} = \frac{z}{1+z}$ et $\frac{v_1}{b_1} = \frac{1+2z}{1+z}$. Comme limite des températures auxquelles il est permis de considérer la phase vapeur comme un gaz, suffisamment peu dense pour que l'on puisse y appliquer les lois des gaz parfaits, nous admettrons 0,6 T_c, et nous pourrons donc poser $z < \frac{1}{7}$. Si nous choisissons $z = \frac{1}{8}$, nous trouvons pour $\left(\frac{b_l}{v_1}\right)^2$ la valeur $\left(\frac{b_l}{v_1}\right)^2 = 4\left(\frac{1}{1+2z}\right)$ ou $\frac{4 \times 16}{25} = 2{,}56$. Au moyen de cette valeur on trouve:

$$log\, 27 \left(\frac{b_l}{v_1}\right)^2 \frac{b_l - b_0}{b_1 - b_0} - \frac{1}{2}\frac{b_1 - b_0}{v_1 - b_1} + \frac{v_1 - b_1}{b_1} = log\, 27 \times 20{,}5 - \frac{1}{2} + 0{,}11.$$

Il est vrai que cette valeur est plus petite que $log\ 27^2$, mais elle s'en rapproche assez bien. Qu'elle est plus petite que $log\ 27^2$ s'accorde d'ailleurs parfaitement avec le fait, qu'aux basses températures on a reconnu que la valeur de f, dans la formule $-log \frac{p}{p_c} = f \frac{T_c - T}{T}$, doit être prise plus grande pour obtenir un bon accord avec les données expérimentales. Une valeur plus grande de f, en effet, conduit au même résultat qu'une valeur de f non augmentée, quand on retranche de $f \frac{T_c}{T}$ une quantité plus petite.

Il semble maintenant que la variabilité de p avec T soit considérablement augmentée par les différentes valeurs que z prend aux diverses températures. Mais, si b ne varie pas avec T, on a toujours:

$$\frac{T\,dp}{p\,dT} - 1 = \frac{\frac{a}{v_1}}{RT},$$

donc aussi (voir p. 6)

$$\frac{T}{p}\frac{dp}{dT} = \frac{\frac{a}{b_1}}{RT} - \frac{v_1 - b_1}{b_1},$$

ou bien

$$\frac{T}{p}\frac{dp}{dT} = \frac{27}{8}\frac{T_c}{T}\frac{b_l}{b_1} - \frac{v_1 - b_1}{b_1}.$$

En vertu des hypothèses que nous venons de faire, cette expression devient:

$$\frac{T}{p}\frac{dp}{dT} = \frac{27}{4}\frac{T_c}{T}\frac{1}{1+z} - \frac{z}{1+z},$$

une expression qui ne varie pas fortement avec z, lorsque z est petit. Néanmoins, pour la plupart des substances la valeur de $\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}$ aux basses températures est un peu plus grande encore que cette formule ne le donne. Si nous avions admis $b_l > 2\,b_0$, nous aurions aussi trouvé une valeur plus grande; du reste, si nous n'avions à nous occuper que de la formule pour la tension de vapeur, il serait naturel d'examiner les hypothèses $n = 2\frac{1}{4}$ ou $2\frac{1}{2}$. Mais alors les autres données expérimentales sont

moins parfaitement rendues par la formule choisie pour b. Je m'arrêterai donc à l'examen des conséquences de l'équation choisie pour b, dans le cas où $n = 2$.

Indépendamment de la question de savoir si nous obtenons un accord numériquement exact avec les données de l'expérience en admettant uniquement une variabilité de b et encore avec le volume seul, la remarque théorique suivante me paraît importante. Dans l'hypothèse que les molécules ne changent pas de dimensions, les pressions dans les deux phases coexistantes, quand elles sont fort éloignées de l'état critique, satisfont à la relation approchée:

$$log \frac{p}{M} = - \frac{\frac{a}{b}}{RT}.$$

Dans cette formule M est la pression pour la phase liquide, donc la pression moléculaire, et $\frac{a}{b}$ est la chaleur de transformation.

Si l'on suppose au contraire que les molécules changent de grandeur, on a la relation approchée:

$$log \frac{p}{Mk} = - \frac{\frac{a}{b_1}}{RT},$$

où $\frac{a}{b_1}$ est de nouveau la chaleur de transformation, — cette chaleur est plus grande quand les molécules deviennent plus petites à l'état liquide, soit réellement soit en apparence (quasi-diminution) —; M est de nouveau la pression moléculaire, — cette pression est aussi plus grande. Mais cette pression est maintenant multipliée par un facteur k. Dans le cas d'une diminution réelle du volume des molécules, on peut donner une signification bien nette à ce coefficient. Ce coefficient étant approximativement égal à $\frac{b_l - b_0}{b_1 - b_0}$ on peut lui donner (voir „Equation d'état et théorie du mouvement cyclique) la signification suivante:

$$\frac{b_l - b_0}{b_1 - b_0} = \frac{M + \left(\frac{\partial P_b}{\partial b}\right)_{b=b_1}}{\left(\frac{\partial P_b}{\partial b}\right)_{b=b_l}},$$

que l'on peut déduire des deux relations:

$$\left\{ M + \left(\frac{\partial P_b}{\partial b}\right)_{b=b_1} \right\} (b_1 - b_0) = RT$$

$$\left(\frac{\partial P_b}{\partial b}\right)_{b=b_l} (b_l - b_0) = RT.$$

Dans cette équation donnant la signification de $\frac{b_l - b_0}{b_1 - b_0}$, $\left(\frac{\partial P_b}{\partial b}\right)$ représente les forces atomiques qui maintiennent la molécule ou du moins contribuent à sa conservation. Faisant usage de cette valeur de k, on trouve:

$$log \frac{p}{M} \frac{\left(\frac{\partial P_b}{\partial b}\right)_{b=b_l}}{M + \left(\frac{\partial P_b}{\partial b}\right)_{b=b_1}} = -\frac{\frac{a}{b_1}}{RT}. \qquad (6)$$

Le premier membre contient le logarithme du produit de deux rapports, savoir le rapport des forces, dirigées vers l'intérieur, qui retiennent les molécules, considérées comme systèmes, dans les deux phases vapeur et liquide, et le rapport des forces, également dirigées vers l'intérieur, qui font que ces sytèmes subsistent dans les deux phases. Il est vrai que dans le cas d'une quasi-diminution de volume il n'y a pas moyen de donner à la grandeur k une signification aussi nette; mais ce qui précède prouve à l'évidence que cette grandeur existe, puisque dans ce cas aussi l'intégrale $\int \frac{db}{v-b}$ a une certaine valeur. D'ailleurs, pour décider si dans ce cas la grandeur k est plus grande ou plus petite que dans le premier, il faudrait comparer entr'elles les façons dont b varie avec v quand il s'agit, d'une part d'une quasi-diminution, d'autre part d'une diminution réelle de volume.

Dans l'équation (6) nous avons négligé le terme $\frac{1}{2} \frac{b - b_0}{v - b}$, qui est égal à $^1/_2$ d'après la formule donnée pour b, du moins aux basses températures où l'équation (6) est seule applicable. Il est bien remarquable que l'on arrive à l'équation (6), même en faisant au sujet des forces qui maintiennent la molécule des hypothèses différentes de celles qui ont conduit à la forme choisie pour b; on doit à cet effet négliger toujours une certaine grandeur dont il m'est impossible de donner une signification

cinétique. Nous arrivons à l'équ. (6) p. ex. en admettant que la molécule peut être considérée comme un système binaire, formé de deux atomes, ou bien de deux groupes intimement reliés, que nous appellerons radicaux; ces deux parties se meuvent l'une par rapport à l'autre et peuvent présenter entr'elles des distances comparables à leurs propres dimensions. Dans le cas où il s'agit de radicaux il peut bien s'y produire encore des mouvements internes, mais les amplitudes de ces mouvements seraient si petits que leurs variations n'auraient pas grande influence sur la grandeur des radicaux. Les forces qui s'exercent entre ces atomes, ou ces radicaux, nous les avons représentées par $\alpha(b-b_0)$, c. à d. $\alpha(b_l-b_0)$ dans l'état gazeux. Puisque nous avons trouvé:

$$\alpha(b_l-b_0)^2 = RT,$$

la constance de b_l-b_0 exige que α soit proportionnel à la température; or je dois reconnaître qu'il est difficile de se figurer une constitution moléculaire telle que les deux parties dont elle se compose, d'après nos hypothèses, s'attirent avec des forces qui seraient proportionnelles à la distance, en même temps qu'elles augmenteraient avec T. Peut être l'idée que nous nous formons d'une molécule serait-elle plus compréhensible si nous cherchions les forces, qui retiennent les atomes dan les limites de la molécule, non dans une action que les atomes exercent les uns sur les autres, mais dans une action du milieu qui les contient. De même que les molécules d'un gaz se meuvent librement dans l'espace où elles sont enfermées et sont retenues dans cet espace uniquement par la présence des parois, de même il se pourrait que les atomes d'une molécule fussent libres de se mouvoir dans un certain espace, l'étendue de la molécule, et qu'une enveloppe d'éther les empêchât de se séparer. Dans ces conditions, l'hypothèse que b_l-b_0 est le même à toute température nous conduirait de nouveau à cette conclusion que la force qui maintient la molécule est proportionnelle à la température, mais ici la conclusion serait plus compréhensible. Alors, il serait également naturel d'admettre que la force, nécessaire pour décomposer la molécule en ses éléments, est la même à toute température, et nous pourrions arriver ainsi à la formule:

$$\frac{b-b_0}{v-b} = 1 - \frac{b-b_0}{b_l-b_0}.$$

En vertu de cette formule on aurait:

$$\int_b^{b_l} \frac{db}{v-b} = \int_b^{b_l} db \left\{ \frac{1}{b-b_0} - \frac{1}{b_l-b_0} \right\} = log \frac{b_l-b_0}{b-b_0} - \frac{b-b_0}{v-b}.$$

Le terme à soustraire de $log \frac{b_l-b_0}{b-b_0}$ est maintenant deux fois aussi grand que tantôt, mais le terme principal est resté le même. Dans les développements suivants je continuerai toutefois à me servir de l'équation (4), surtout que le but principal de mon travail est d'examiner, dans un cas déterminé, les conséquences principales de la diminution presque certaine de b, peu importe que cette diminution de la molécule soit réelle ou apparente.

B. Les coefficients de dilatation et de compressibilité des liquides.

Nous supposerons de nouveau la température si basse que p puisse être négligé par rapport à $\frac{a}{v^2}$ et que l'on puisse donc écrire:

$$\frac{a}{v^2}(v-b) = RT.$$

Si nous calculons alors $\frac{1}{v}\left(\frac{dv}{dT}\right)_p$, nous trouvons une valeur qui ne s'applique qu'à $p = 0$ et ne coïncide donc pas avec celle que l'on trouverait pour une autre pression constante; elle ne coïncide pas non plus avec celle qui correspond à des points sur la courbe limite. Quand la température est très basse, la différence sera toutefois minime. A des températures assez élevées l'écart peut devenir notable, et à la température pour laquelle l'isotherme, en son point le plus bas, touche l'axe de v, de sorte que $\frac{1}{v}\left(\frac{dv}{dT}\right)_p = \infty$, il serait absurde d'égaler les deux valeurs.

En vertu des relations précédemment admises, un calcul précis de la valeur de $\frac{1}{v}\left(\frac{dv}{dT}\right)_{p=0}$ conduit à:

$$\frac{T}{v}\left(\frac{dv}{dT}\right)_{p=0} = \frac{(n-1)z\left\{1+\frac{1}{1-z^2}+\frac{2z^2}{(1-z^2)^2}\right\}}{1-(n-1)\left[z+\frac{z}{1-z^2}\right]-4(n-1)z\frac{z^2}{(1-z^2)^2}}.$$

Nous poserons $n = 2$ et nous prendrons comme valeur approchée:

$$\frac{T}{v}\left(\frac{dv}{dT}\right)_{p=0} = \frac{2z}{(1-2z)}.$$

Posant $z = \frac{1}{7}$ (voir p. 21), nous trouvons (chez l'éther) 0,4 pour la valeur de $T\alpha_v$, d'où $\alpha_v = \frac{0,4}{273} = 0,00146$. Nos suppositions conduisent donc, pour le coefficient de dilatation, à une valeur qui ne s'écarte pas beaucoup de celle fournie par l'expérience.

Si nous avions donné à a la forme $a\,e^{1-\frac{T}{T_c}}$, nous aurions dû prendre pour z la valeur $\frac{1}{13,5}$, et nous aurions eu:

$$\frac{T}{v}\left(\frac{dv}{dT}\right)_p = \left(1+\frac{T}{T_c}\right)\frac{2z}{1-2z}$$

ce qui n'aurait donné que les $^3/_4$ de la valeur exacte. Nos concluons donc de là qu'il serait inexact d'admettre en même temps et nos relations et la forme $a\,e^{1-\frac{T}{T_c}}$ pour des liquides.

Nous pourrions aussi donner la valeur de $\left(-v\frac{dp}{dv}\right)$ ou $\frac{1}{\beta}$. Nous préférons toutefois déduire indirectement le coefficient de compressibilité de la relation:

$$\frac{T}{v}\left(\frac{dv}{dT}\right)_p\left(-v\frac{dp}{dv}_T\right) = \frac{a}{v^2}$$

ou

$$0,413 \times 6000 = 27\,p_c\left(\frac{b_l}{v}\right)^2;$$

d'où à peu près

$$1,6 = \frac{2}{1+2z},$$

une valeur avec laquelle $z = \frac{1}{8}$ est en bon accord.

La valeur de β, calculée au moyen de nos relations, peut donc être considérée dans tous les cas comme approchée.

Par contre, une chose est encore étrange en tout ceci, c'est que le volume liquide, déduit de nos hypothèses, est trop petit.

D'après un tableau que l'on trouve dans *Cont.* I, p. 172, 2e éd., le volume liquide qui correspond à des températures voisines de $\frac{1}{2}\,T_c$ est égal à $0{,}8\,b_0$. Même si nous tenons compte de ce que $b_0 < b_l$, il nous est impossible d'abaisser le facteur 0,8 au-dessous de 0,7. Nous aurions ainsi l'équation

$$0{,}7\,b_l = b_0\,(1 + 2\,z),$$

d'où

$$0{,}7\,n = 1 + 2\,z.$$

Avec $n = 2$ cela conduirait à $z = \frac{1}{5}$, une valeur qui s'écarte trop de la valeur $\frac{1}{7}$ que nous avons dû admettre tantôt pour z (approximativement bien entendu). Je n'ai pas encore eu le temps d'examiner quelle modification on devrait apporter dans l'expression de b pour rendre l'accord meilleur; p. ex. $n = 1{,}8$, ou peut-être faudra-t-il admettre une augmentation de b avec la température. Mais, si nous admettons que b_0 est une fonction de la température, les calculs deviennent si compliqués et il se présente d'ailleurs tant d'autres difficultés que je préfère me contenter de donner ce qui précède comme une preuve que b doit réellement augmenter avec v.

Si nous nous demandons maintenant quelles conséquences générales découlent de cette variabilité de b, nous observons en premier lieu que les trois valeurs réelles de v, qui correspondent à une même température et une même pression, ne sont plus données par une équation du troisième degré. Si nous supposons p. ex. que b soit tiré de la relation qui le détermine, que nous écrivons pour la solution

$$b = \Phi\,(v,\,T),$$

admettant ainsi la possibilité d'une variation de b avec T, et que nous substituons enfin cette valeur de b dans l'équation d'état, l'équation ainsi obtenue peut devenir excessivement compliquée. L'allure générale reste toutefois la même; au-dessous de la température critique il y a p. ex. encore un maximum et un minimum de pression. La température critique est celle où ces pressions maxima et minima coïncident. Le point critique est donc déterminé encore par les trois relations:

$$p = F(v, T)$$

$$\left(\frac{dp}{dv}\right)_T = 0$$

et

$$\left(\frac{d^2p}{dv^2}\right)_T = 0.$$

Si nous pouvions donc exclure toutes les influences perturbatrices, négliger toute capillarité ou adsorption, annuler la gravitation, obtenir une température rigoureusement constante à travers tout l'espace, soumettre à l'expérience une substance absolument pure, sans aucune trace d'impuretés, et admettre enfin un établissement subit de l'équilibre, au-dessous de la température critique nous aurions, à côté l'une de l'autre, deux phases homogènes à propriétés déterminées, et au point critique même une seule phase homogène à propriétés déterminées.

De pareilles conditions ne sont toutefois jamais réalisables. Des écarts se manifestent déjà au-dessous de la température critique. La droite de vaporisation, parallèle à l'axe des v, n'a probablement jamais encore été réalisée expérimentalement, ce qui tient surtout à cette circonstance que jamais encore on n'a opéré sur une substance absolument pure. On constate toujours que le point d'ébullition varie à mesure que la distillation s'avance, surtout dans le voisinage du point critique. Si l'on chauffe en vase clos une substance qui s'est séparée en liquide et vapeur, l'agitation du vase fait toujours que les propriétés de la phase liquide changent (voir Eversheim, *Phys. Zeitschr.*, 15 juin 1903); cela est probablement une conséquence du fait que le liquide, qui se dilate pendant l'échauffement, se refroidit intérieurement, et par la dilatation même et par l'évaporation, tandis que la conductibilité ne le ramène que lentement à la température ambiante; il se peut du reste aussi que les impuretés produisent cet effet. Sous l'action de la pesanteur, ni la phase vapeur ni la phase liquide ne sont homogènes. D'après la formule d'hydrostatique:

$$dp = -\rho g dh,$$

à chaque hauteur correspond une autre densité. Bien au-dessous de la température critique cette circonstance est peu importante, mais tout près de la température critique l'influence de la pesanteur est considérable. Si nous mettons notamment cette formule d'hydrostatique sous la forme:

$$\frac{1}{\rho}\frac{dp}{d\rho} = -g\frac{dh}{d\rho},$$

nous voyons qu'à la hauteur où la phase critique existe réellement, et où l'on a donc $\frac{dp}{d\rho} = 0$, on a aussi $\frac{dh}{d\rho} = 0$, c. à d. que $\frac{d\rho}{dh}$ est infiniment grand. Si l'on représente donc graphiquement les densités successives, en portant les hauteurs en abscisses et les densités en ordonnées, on obtient une courbe qui descend continuellement, tourne d'abord sa concavité vers le bas, présente en un certain point une tangente verticale avec inflexion et tourne ensuite sa convexité vers le bas. Au voisinage de la phase critique la variation de densité est donc très rapide.

Or, l'équation d'état ne peut rendre compte que de l'*état d'équilibre* dont il vient d'être question; elle ne s'applique en effet qu'à des états d'équilibre. De quelle façon cet équilibre s'établit, rapidement ou au bout d'un temps assez long suivant le mode opératoire, c'est là une autre question.

Dans ces derniers temps l'attention a été attirée plus d'une fois sur cette circonstance que dans un liquide, chauffé lentement en vase clos, au voisinage de l'état critique l'équilibre ne s'établit qu'avec grande lenteur; on a cru devoir en conclure que le liquide se compose d'autres molécules que la vapeur. Telle est l'opinion de MM. DE HEEN, GALITZINE, TRAUBE et d'autres encore, qui parlent de „molécules liquidogènes" et de „molécules gazogènes". Pour les uns les molécules liquides sont plus complexes que les molécules de la vapeur, pour les autres elles sont plus petites, conformément aux considérations que j'ai développées dans mon „Equation d'état et théorie des mouvements cycliques". Pour expliquer la lenteur avec laquelle l'équilibre s'établit on invoque la lente diffusion de molécules hétérogènes.

Cette comparaison n'est pourtant pas justifiée. Dans les mélanges de molécules hétérogènes, qui ne se transforment pas les unes dans les autres, la théorie cinétique rend convenablement compte de la lenteur de la diffusion; cette théorie a même permis de calculer le coefficient de diffusion. Mais ici il s'agit de molécules qui se transforment les unes dans les autres, et si l'on veut admettre que dans ce cas l'équilibre ne s'établit qu'au bout d'un temps bien long, on doit expliquer comment il se fait que les molécules polyatomiques, qui d'ordinaire se mettent si rapidement en harmonie avec les conditions extérieures, p. ex. avec une

variation de température, même pour ce qui regarde leurs mouvements internes, ne parviennent dans ce cas-ci à s'accomoder qu'avec grande lenteur aux circonstances modifiées.

Aussi longtemps qu'on n'a pas prouvé l'égalité réelle de température à travers tout le vase et l'excessive pureté de la substance, on ne peut pas conclure que l'augmentation de b, que j'admets ici quand le volume spécifique devient plus grand, qu'elle soit réelle ou apparente, a besoin d'une durée notable pour s'accomplir.

On peut bien accorder un élargissement et un aplatissement de la courbe limite à son sommet, par suite de la variation de b, et aussi que l'étendue sur laquelle l'isotherme critique est sensiblement parallèle à l'axe v devient plus grande. Cela signifie que s'il y a des causes produisant de petites différences de pression, il en résultera de grandes différences de densité. Mais du moment que de pareilles causes n'existent pas, l'existence de différences de densités, plus grandes que celles qui correspondent à l'action de la pesanteur, ne peut pas même être considérée comme un *phénomène de retard*. Ces derniers phénomènes sont encore des phénomènes d'équilibre.

Avant de quitter provisoirement ces considérations sur l'influence d'une variabilité de b, qu'il me soit permis de faire encore une observation dont la portée est générale. Ce qui vient d'être dit fait voir la possibilité d'écarts à loi des états correspondants. Du moment que la façon dont b varie avec le volume n'est pas la même pour toutes les substances, p. ex. quand le rapport de b_l à b_0 n'est pas le même pour toutes, l'allure générale reste bien la même, mais il se présente des différences dans les détails. Je me suis demandé si la manière si particulière dont se comportent les corps qui contiennent l'hydroxyle dans leur molécule, c. à d. les acides gras, les alcools, l'eau et d'autres encore, que l'on qualifie souvent de substances anormales, et qui pourtant ne manifestent aucune association en molécules doubles à l'état gazeux, doit nécessairement être attribuée à une association dans l'état liquide.

Eu égard à la formule (6) (p. 24) on peut se demander si par hasard la grandeur que j'ai représentée par $\frac{\partial P_b}{\partial b}$ ne serait pas très petite chez ces substances. La facilité avec laquelle un des radicaux se laisse remplacer par d'autres n'indique-t-elle pas une faible liaison. Il est naturel qu'il en résulterait une plus grande variabilité des dimensions de la molécule. Les substances dites anormales seraient donc des corps dont

les molécules présenteraient de grandes variations de dimension. Il se présente d'ailleurs à ce propos bien d'autres questions encore, mais je préfère ne pas m'y arrêter sans les avoir examinées de plus près.

Appendice.

M. le Dr. G. Teichner m'a fait parvenir des tubes remplis de CCl^4 dans lesquels il a pu démontrer d'une manière frappante les grandes différences de densité à la température critique, au moyen de petits flotteurs en verre dont le poids spécifique a été soigneusement déterminé. Il reconnaît d'ailleurs lui-même „que ces phénomènes ne représentent pas des états d'équilibre, puisque les phases en contact se fusionnent très lentement (par agitation immédiatement) en un mélange homogène.

Ainsi que je viens de le faire observer, l'équation d'état ne rend compte que d'états d'équilibre. A vrai dire je suis donc en quelque sorte sorti de mon sujet en m'occupant de ces anomalies. Si j'en ai parlé pourtant, c'est que j'ai cru un moment que l'hypothèse d'une variabilité de b pourrait rendre compte de cet établissement lent de l'équilibre. Elle ne peut toutefois l'expliquer que si l'on admet en outre que la grandeur de la molécule ne se met pas immédiatement en harmonie avec les T et v; et en définitive cela me paraît invraisemblable, bien que je reconnaisse qu'il existe des transformations moléculaires qui s'opèrent avec lenteur. La prévision de M. Teichner, que la théorie conduirait à deux phases réelles et homogènes, qui se mélangeraient à la température critique pour former une phase homogène unique est inexacte sous l'action de la pesanteur, ainsi que M. Gouy l'a d'ailleurs fait voir antérieurement. Ce n'est pas le phénomène tel qu'on l'observe qui est anormal, ce sont les *grandes* différences de densité. Et puis, j'admets parfaitement que M. Teichner s'est assuré de l'égalité de température, mais il suffit déjà d'une différence de température de $\frac{1}{100}$ de degré pour obtenir des différences de densité notables. Pour des densités plus grandes que la densité critique, on a

$$\frac{T}{p}\frac{dp}{dT} > 7,$$

et, comme $7\frac{p}{T}$ est de l'ordre de grandeur de l'unité, quand en un certain point la température s'est abaissée de $\frac{1}{100}$ de degré, il suffira d'une diminution de pression de $\frac{1}{100}$ d'atmosphère pour maintenir l'équilibre de la phase, du moins pour ce qui regarde la pression. Or, une cause qui rend compte d'une diminution de pression de $\frac{1}{100}$ d'atmosphère rend également compte de grandes différences de densité, en vertu de l'horizontalité presque parfaite de l'isotherme critique au voisinage de la phase critique.

Il me semble d'ailleurs peu recommandable de retourner au temps où l'on croyait expliquer les phénomènes en parlant de solubilité.

CONTRIBUTIONS A LA CONNAISSANCE DE LA VIE DES CHAMPIGNONS HUMICOLES ET DES PHÉNOMÈNES CHIMIQUES QUI CONSTITUENT L'HUMIFICATION,

PAR

C. J. KONING.

Introduction.

Les recherches que je me suis proposé de faire se rapportent au processus d'humification. Nos connaissances relatives aux changements que les feuilles subissent dans l'humus sont encore peu étendues. Les décompositions qui s'y produisent sont provoquées par toutes espèces de microorganismes, bactéries et champignons [1]). A tel endroit on trouve dans le sol des bois de grandes quantités d'une espèce déterminée de bactéries, à tel autre le tissu serré d'un mycélium, appartenant à un certain champignon. Ce n'est qu'après de nombreuses expériences, faites au moyen de cultures sur plaques, qu'il est possible de juger de la répartition générale d'une certaine bactérie ou d'un champignon déterminé. Une étude comparative des microorganismes (bactéries) et des champignons, présents dans le sol sylvestre, et de ceux que l'on rencontre dans le sol de bruyère, nous fait connaître les différences qui existent entre les deux; elle nous apprend que dans chacun de ces terrains il existe des organismes qui manquent dans l'autre. Cette étude a appris en outre que l'humus des bois contient un mycélium fortement développé, faisant souvent partie des champignons qui appartiennent à ce terrain. En collaboration avec mon honoré maître, M. le Prof. C. A. J. A. Oudemans, j'ai déjà décrit les champignons humicoles [2]) et j'ai dûment attiré l'attention sur les espèces spécifiques. Ces nouvelles

---

[1]) Par microorganismes j'entends ici les bactéries, bien que cette acception ne soit pas tout à fait exacte.

[2]) Ces *Archives*, (2), 7, 267—298, 1902.

recherches avaient pour but d'apprendre à connaître la répartition de ces organismes et les décompositions qu'ils provoquent.

Dans l'arrière saison, même avant la chute, les feuilles des arbres sont visitées par divers champignons; il n'est pas impossible que le mycélium de ces derniers, qui s'introduit plus ou moins profondément dans leurs tissus, produisent des modifications entraînant la mort de ces organes.

Deux champignons, que l'on peut toujours isoler de petites quantités d'humus et de fragments foliaires, ont été examinés au point de vue de leurs propriétés biologiques et biochimiques. Les résultats fournis par cet examen ont permis de reconnaître la relation entre les champignons et la nourriture qu'ils empruntent aux feuilles mortes ou mourantes, donc aussi aux substances organiques et inorganiques de l'humus.

En poursuivant ces recherches avec d'autres champignons encore, il sera possible de constater si les champignons, qui se succèdent par alternances, jouent un rôle efficace dans la formation des corps capables d'être absorbés comme nourriture par les racines des arbres et des arbustes. De même que dans le processus de nitrification des champs fertiles les produits de désassimilation d'une bactérie servent de matière d'oxydation à une autre, de même le processus d'humification du terreau sylvestre peut être l'effet de l'activité de divers microorganismes et champignons. Ici comme là il s'opère donc un cycle de transformations; nous nous trouvons ainsi devant un nouvel exemple de métabiose. Dans notre climat les feuilles des arbres tombent en automne pour passer à l'état d'humus sous l'influence d'une flore variable de champignons. Ce processus, pour lequel chaque année fournit une nouvelle provision de feuilles et de branchages, n'est jamais terminé; il continue régulièrement. A ce point de vue aussi les vieux bois nous font voir un cycle de la matière. Là où les conditions vitales sont favorables au développement des microorganismes et champignons spécifiques, la nature contribue à rendre possible et à conserver l'existence d'un végétal supérieur.

Deux champignons étudiés d'une façon détaillée, au double point de vue biologique et biochimique, jouent indubitablement un rôle considérable dans le processus d'humification.

Même quand un champignon ne se développe pas sur les substances constitutives de l'humus, ou dans des solutions ou liquides nourriciers extraits du sol sylvestre, il peut néanmoins travailler efficacement à la formation de ces substances. Nous verrons que *Trichoderma* et *Cepha-*

losporium peuvent exister côte à côte et tirer leur carbone et leur azote des mêmes substances, mais qu'il existe cependant une quantité de corps qui sont pour *Trichoderma* une excellente source de carbone et d'azote et pour *Cephalosporium* une mauvaise au contraire.

Avant de passer à la description de mes expériences je crois utile de donner quelques explications.

Après avoir décrit l'image microscopique de l'humus et des champignons sur les feuilles, j'ai passé à l'examen détaillé de *Trichoderma*, pour arriver ainsi aux recherches biochimiques; j'y décris quelques expériences préliminaires, faites bien avant que j'eusse examiné les champignons au point de vue de leur nutrition. Comme *Trichoderma* ne se développait pas dans une décoction d'humus sylvestre, de feuilles, de bois etc., il était à prévoir que des recherches étendues, entreprises sur de pareils milieux nourriciers, ne fourniraient pas de résultats bien importants.

On sait que les champignons peuvent vivre dans des solutions qui ne contiennent que des traces de composés azotés ou carbonés. Les substances que j'ai employées comme nourriture, j'en ai examiné autant que possible la pureté, et j'ai donné l'analyse de l'eau dont je me suis servi pour faire les solutions.

J'ai d'ailleurs décrit mes expériences en détail parce qu'une description précise permet non seulement de suivre les réactions qui se produisent dans les solutions, mais encore de contrôler la composition du liquide nourricier, dont les variations pourraient être préjudiciables au développement du champignon.

Comme l'urine est un milieu nourricier fréquemment employé pour les bactéries, et que mes champignons de l'humus n'y croissaient pas, il n'était pas sans intérêt d'examiner ce liquide très complexe au point de vue de ses propriétés fongicides.

Enfin, j'ai exprimé sous forme de thèses, brièvement énoncées, les résultats les plus intéressants de ces recherches. Elles ont été démontrées dans ce travail par voie expérimentale.

L'IMAGE MICROSCOPIQUE DE L'HUMUS.

Quand on examine minutieusement le terreau, tant à l'oeil nu qu'à l'aide du microscope, on y observe non seulement une flore mais aussi une faune (*Nématodes, Lombricides, Arachnides, Myriapodes, Gastropodes* etc.). On y rencontre surtout beaucoup d'araignées, de vers et de mites, et, à certaines époques, on y trouve souvent des conglomérats d'oeux et des larves d'insectes. Comme les chênaies de Bussum ont eu fort à souffrir, en 1901, de l'*Haltica Erucae*, il n'est pas étonnant que j'aie souvent trouvé dans l'humus de nombreux individus de cet insecte, tant comme animal adulte qu'à l'état de larve. Des amas locaux d'une substance brunâtre, très finement granuleuse, sont constitués par les excréments de *Lumbricus terrestris* et des larves d'une espèce de *Sciara*[1]). En abandonnant à eux-mêmes quelques bocaux contenant de l'humus sylvestre, tout en soignant pour un degré suffisant d'humidité, j'ai pu remarquer que la plus grande partie des fragments foliaires se transformait en cette masse granuleuse brune. Par un examen attentif j'ai constaté que la pâte était mélangée de petites larves. Il n'y a pas à douter que ces animalcules prennent part au processus de décomposition, mais leur influence est cependant de moindre importance que celle des Hyphomycètes.

Les feuilles dont l'état de décomposition date d'une ou plusieurs années présentent sous le microscope les particularités suivantes. La masse foliaire a pris une couleur d'un brun de sépia, plus foncée sur les nervures, et cà et là des trous plus ou moins grands remplacent le tissu tombé en poussière. Des bactéries et des microcoques (surtout les espèces *Proteus* et *Subtilis*) vivent dans et sur cette matière, qui est d'ailleurs traversée par des fils de mycélium incolores, excessivement ténus ou relativement gros, avec ou sans septa; on y voit ensuite des hyphes brunes, anguleuses ou graduellement courbées, également avec ou sans septa, qui se sont frayées un chemin à travers la masse en

---

[1]) M. le Dr. J. C. H. DE MEYERE à Hilversum a eu l'obligeance de la déterminer. Ces larves sortaient au bout de quelques mois d'un humus où du papier de cellulose avait été enfoui pendant un an. Les larves furent lavées à diverses reprises à l'eau stérilisée, puis pulvérisées pour en faire des plaques de culture. De leurs intestins j'ai pu isoler *Trichoderma* et *Cephalosporium*.

faisceaux compacts. Çà et là des flocons compacts d'une matière brune, filamenteuse (mycelia sterilia), dont le champignon ne pouvait donc pas être déterminé, étaient visibles à l'oeil nu. Au point de vue de la forme et des dimensions ces filaments s'accordent avec la figure que WOLLNY donne de *Cladosporium humifaciens* ROSTI [1]). A côté de cette première forme j'en ai trouvé régulièrement une seconde, dont les filaments présentent à leur surface des grains bruns. Ces filaments sont épais de 10 μ. Je ne suis jamais parvenu à voir fructifier le champignon correspondant, ni sur des milieux nourriciers artificiels, ni sur des feuilles mortes. Dans et sur les fragments foliaires de Quercus et de Fagus, j'ai toujours trouvé des fructifications vides que le manque de spores ne me permettait pas de déterminer. Ces périthèces s'observent sur les feuilles d'une manière si générale, que je me suis proposé de les examiner l'année prochaine. J'ai du reste déjà commencé cet examen au mois de mai, époque à laquelle j'ai cherché des microorganismes, aussi bien dans l'air des bois qu'à la surface des feuilles. Ces périthèces vides, caractéristiques des feuilles tombées de Quercus et de Fagus, et résistant vigoureusement à la décomposition, appartenaient à *Phyllosticta Roboris* OUD. et *Cryptostictis Niessli* OUD.

Sur beaucoup de feuilles de Quercus on trouve des restes d'autres champignons encore, comme *Gnomoniella fasciculata* (FUCK) SACC., *Graphium Klebani* OUD. et *Sphaeronema Fagi* OUD., et quelquefois la masse foliaire est rendue cohérente par un réseau de longs cordons mycéliens stériles, appartenant probablement à une Agaricinée (*Marasmius?*). Outre ces formes qui se présentent constamment, il y a encore beaucoup d'autres champignons qui contribuent aux transformations. Les champignons de l'humus que j'ai cultivés ont déjà été décrits par M. le Prof. OUDEMANS [2]). Il y a parmi eux quelques espèces qui ne font jamais défaut dans la masse foliaire, de sorte qu'ils jouent selon toute probabilité un rôle important dans la transformation des feuilles en terreau. J'ai observé plus d'une fois que des fils de mycélium se frayaient un chemin à travers les vaisseaux du xylème, jusqu'à ce qu'une blessure dans un des vaisseaux spiralés leur permettait de changer de direction.

Je n'ai jamais vu le mycélium d'un champignon fructifier dans

---

[1]) WOLLNY. Die Zersetzung der organischen Stoffe, p. 91. Heidelberg 1897.

[2]) C. A. J. A. OUDEMANS et C. J. KONING, ces *Archives*, (2), 7, 267—298, 1902.

l'humus. Il paraît que la nourriture y est tellement abondante que la production de conidies ou de spores est une précaution inutile. La forme végétative de l'espèce paraît suffire à sa conservation. Je crois cependant qu'il y a une exception à cette règle, notamment sur les aiguilles de *Pinus silvestris*. Je ne parle pas, bien entendu, des champignons qui fructifient sur des feuilles ou des aiguilles fraîchement tombées. Cependant, j'ai trouvé dans les anciennes couches d'humus, provenant de Pinus, une petite masse d'un blanc jaunâtre, de 5 mm. de diamètre tout au plus, formée de fils de mycélium très fins et de conidies d'un blanc de lait. J'ai pu cultiver artificiellement ce champignon, *Acladium pallidum* Harz.

D'ordinaire on observe la forme végétative d'un champignon là où la nourriture est suffisamment abondante, et l'on considère la formation de conidies ou de spores comme la conséquence de conditions nutritives désavantageuses. Bien que de nouvelles recherches de M. Klebs aient appris que cette manière de voir est inexacte, j'ai cependant constaté dans mes expériences que les conidies se forment surtout quand la nourriture n'est présente qu'en petite quantité, ou bien quand elle est presque complètement consommée par le champignon.

Outre les champignons à mycélium on rencontre dans les couches d'humus de nombreuses bactéries, appartenant presque toujours aux espèces essentiellement aérobies ou facultativement anaérobies. Contrairement aux hyphomycètes, dont on rencontre toujours les mêmes espèces, les espèces de bactéries sont sujettes à des variations.

Pour ce qui regarde l'existence dans l'humus de *Streptothrix chromogena* Gasp., je puis confirmer l'observation de M. Beijerinck. Ce microorganisme habite comme saprophyte l'écorce des racines de Quercus, notamment ces parties dont la croissance secondaire est accomplie [1]). Dans l'humus foliaire où les racines de Quercus, Fagus, Calluna, Erica etc. font défaut, je n'ai jamais rencontré le *Streptothrix*, qui ne joue donc pas un rôle efficace dans le processus d'humification proprement dit. Je l'ai trouvé une ou deux fois dans le voisinage des rhizoïdes de quelques mousses ou sur ces organes, ainsi que dans les filons désagrégés ou les fissures des basaltes, gneiss et granites de nos bruyères.

Dans les vieilles radicelles de *Calluna vulgaris*, une plante que l'on

---

[1]) Beijerinck. Ueber chinonbildung durch *Streptothrix chromogena* und Lebensweise dieses Mikroben. *Centralbl. f. Bakt.*, Bd. VI, n°. 1, Abth. II.

trouve souvent dans nos bois, j'ai souvent découvert un champignon décrit dans la flore de l'humus sous le nom de *Penicillium descis-cens* Oud.

Dans l'analyse microchimique de feuilles en voie de décomposition on observe ce qui suit.

La réaction, au moyen d'hématoxyline, pour déceler les pectines diminue pour cesser enfin complètement. La réaction bien connue sur la cellulose, au moyen de chlorure de zinc et d'iode, diminue aussi et cesse de la même façon. La cellulose aussi finit donc par disparaître.

C'est ce que j'ai pu démontrer en grand en enfouissant dans l'humus naturel de la cellulose pure, du papier stérilisé, qui ne réagissait pas sur une solution d'iode dans l'iodure de potassium. Après une huitaine de mois, en comparant avec du papier fraîchement stérilisé, je constatai que la réaction sur la cellulose avait considérablement diminué, et la fibre de cellulose était tombée en morceaux par la formation de fissures longitudinales courtes, tant soit peu tordues. La méthode de culture par plaques, appliquée à ce papier après son extraction du sol, y décela au bout de quelques jours les hyphomycètes spécifiques.

La réaction sur le bois, au moyen de phloroglycine et d'acide chlorhydrique, cesse également bientôt, bien que les vaisseaux et les parois cellulaires lignifiées soient encore parfaitement reconnaissables au microscope. Voilà donc une nouvelle preuve du fait que ce que nous appelons du „bois" ne réagit pas comme tel sur la phloroglycine; mais que ce bois doit contenir lui-même une certaine substance, qui se perd par la décomposition et qui sert probablement de nourriture aux champignons, à moins qu'elle ne soit transformée par ces organismes. Je reçus de M. J. van Houtum, à Hilversum, quelques échantillons de bois de conifère et de chêne, qui avaient été conservés à Amsterdam pendant deux siècles, tant dans le sol que hors du sol, c'est à dire à l'abri de l'air et en contact avec lui. Dans tous les échantillons la réaction à la phloroglycine donna un résultat positif, moins net il est vrai chez le bois de chêne que chez le bois de conifère.

Par la chute des feuilles la plante vivante perd, outre les sels de calcium bien connus, encore de grandes quantités de pectate de calcium. Ce sel de l'acide pectique est surtout abondant dans les couches externes de la paroi cellulaire, où il forme une mince pellicule qui tapisse les parois des espaces intercellulaires. Par la décomposition de la matière organique, ce sel se décompose également et les cellules se séparent

aisément. La décomposition des pectines peut être examinée facilement au moyen d'hématoxyline et de rouge de ruthénium; le sesquichlorure de ruthénium présente même cet avantage, qu'en solution ammoniacale il colore les gommes et mucus formés aux dépens de la pectine (*Linum*, *Cydonia* etc.), mais non ceux qui doivent leur origine à la cellulose (*Orchis*). La réaction au moyen de ce rouge de ruthénium apprend que les pectines deviennent facilement mucilagineuses, et à ce point de vue elles jouent un rôle important dans la désorganisation des tissus dans l'humus. La disparition de la réaction à la phloroglycine est donc en rapport avec la transformation de certaines substances (coniférine et vanilline) que l'on rencontre dans les parois cellulaires lignifiées et qui réagissent au moyen de phloroglycine.

Les champignons sur les feuilles.

Ainsi que je l'ai déjà mentionné, les périthèces vides trouvées sur les feuilles tombées de Quercus et de Fagus m'ont engagé à examiner ces feuilles sans interruption avant leur chute. J'ai d'ailleurs porté aussi mon attention sur les aiguilles de Pinus. Dans les cas où je trouvai des formes importantes sur les feuilles de *Populus*, *Betula*, *Castanea*, *Prunus*, *Aesculus*, *Acer*, *Tilia* etc. j'ai étendu mes recherches à ces arbres. Avec l'aide de mon maître, M. le Prof. C. A. J. A. Oudemans, j'ai appris à connaître ainsi une centaine de champignons du sol et des feuilles, non encore décrits pour la plupart. De temps en temps j'ai examiné aussi l'air des bois.

La méthode de recherche, appliquée ici, s'écarte quelque peu de celle décrite antérieurement [1]). De mai à septembre j'ai rassemblé moi-même dans les bois les feuilles de Quercus et de Fagus. Je découpais de petits rameaux des grandes tiges et je les mettais immédiatement, sans toucher aux feuilles, dans des sacs de papier flambés. Arrivé dans mon laboratoire, je préparais immédiatement les cuvettes de culture et j'isolais de la surface des feuilles les spores et les fragments de mycélium. Une partie de la tige feuillue était placée dans de grands verres cylindriques et abandonnée à elle-même. Ces cylindres étaient lavés au

---

[1]) Ces *Archives*, loc. cit.

sublimate et à l'eau stérilisée; l'orifice en était recouvert d'une cloche en verre et bouché en outre au moyen de papier à filtrer stérilisé. Pour empêcher la dessication, je maintenais humide l'air des vases. De cette manière je rassemblais toutes les deux ou trois semaines des matériaux pour mes recherches.

Les cultures ont été faites de la manière suivante. Dans des cuvettes de verre de Pétri j'ai introduit de la gélatine au malt, faiblement acide, et un bouillon de viande à gélatine alcalin de Koch. Les cuvettes à gélatine au malt devaient servir au développement de ce que l'on appelle ordinairement des moisissures, celles au bouillon de viande à gélatine étaient destinées à la culture des bactéries. De cette manière j'ai obtenu une division en deux grands groupes.

Les feuilles destinées à l'examen étaient déposées sur du papier flambé, et je passais sur leur surface au moyen de pinceaux humides et stérilisés. Ces pinceaux, ainsi chargés de spores de champignons, d'espèces de levûres et de bactéries, je les essuyais à la surface des terrains de culture ainsi apprêtés, ou bien je les lavais dans des tubes à reaction contenant de l'eau stérilisée, et je répandais à la surface des plaques cette eau préalablement diluée. J'enlevais d'ailleurs le liquide en excès. Le développement des organismes commençait au bout d'une couple de jours, et alors on pouvait déjà distinguer quelques espèces. Par l'étude des champignons humicoles déjà publiée dans ces *Archives*, j'étais déjà assez bien familiarisé avec quelques moisissures; les autres furent soumises à un nouvel examen par M. le Prof. Oudemans. [1]) Outre l'examen des feuilles je ne négligeai pas de faire l'examen de l'air ambiant.

Des plaques ainsi préparées, exposées pendant cinq minutes à l'air libre, laissaient voir que des germes viables, soumis à des conditions propices, donnaient naissance à des colonies de moisissures ou de bactéries. De cette manière j'ai examiné aussi pendant un an l'air des bois. Il n'est guère étonnant que j'ai trouvé des points de ressemblance entre les organismes provenant d'une part des feuilles, d'autre part de l'air, et examinés à la même époque. On ne doit toutefois pas attacher trop d'importance à cette correspondance, car nous verrons que les

---

[1]) C. A. J. A. Oudemans, Beiträge zur Pilzflora der Niederlände, *Beiblatt zum Botanischen Centralblatte* 1902.

Le même, *Ned Kruidk. Archief*, Série III, T. II, partie III, 1902.

insectes aussi peuvent porter avec eux certaines formes et les déposer sur les feuilles.

Aux mois de mai et de juin j'ai trouvé sur les feuilles, et en partie aussi dans l'air, les moisissures suivantes: *Penicillium glaucum* Lk., *Monilia humicola* Oud., *Hormodendrum pallidum* Oud., *Arthrobotrys superba* Corda var. *oligospora* (Bon.), *Mortierella pusilla* Oud., *Penicillium cinereum* Bon., *Botrytis vulgaris* Fr., *Monosporium viridescens* Bon., *Tilachlidium humicola* Oud., *Stemphylium botryosum* Wall., ainsi que deux espèces de levûres.

Sur le terrain à gélatine j'ai pu observer diverses bactéries.

Les mois de juillet, août et septembre n'apportèrent pas de modifications dans cette flore. Le nombre de cellules des deux espèces de levûres avait augmenté, et un nouveau champignon, *Sporotrichum foliicola* Oud. avait du reste fait son apparition. Une des espèces de levûre, une blanche, produisait sur la gélatine au malt des conidies ovoïdes, longues de 4 μ et larges de 3,5 μ; une autre espèce, rouge, donnait au contraire des conidies allongées, longues de 8—13 μ et larges de 4—6 μ. La grosseur des conidies de *Sporotrichum* restait la même sur la gélatine au malt (8—12 $\times$ 4—6 μ).

Transporté sur des pommes de terre, *Sporotrichum* ne produit pas de mycélium, mais se multiplie exclusivement par bourgeonnement. J'ai reconnu plus d'une fois que *Sporotrichum*, inoculé dans la gélatine au malt, manifestait des différences dans sa croissance, bien que je ne constatais aucune différence au microscope. Il est donc probable qu'il existe de cette moisissure deux formes fort semblables, ne différant que par le mode de croissance. J'ai d'ailleurs constaté quelque chose d'analogue chez *Hormodendrum pallidum*. Bien souvent le microscope ne permettait de découvrir aucune différence, dans des cas où les conidies, transportées sur des plaques de malt, changeaient quelque peu de couleur par transport.

Les feuilles des tiges feuillues, conservées dans les cylindres de verre, ne présentaient pas de taches, ainsi qu'on l'observe assez tard dans l'arrière saison, mais elles produisaient *Penicillium glaucum*, *Botrytis vulgaris* et *Arthrobotrys superba*, en même temps que de nombreuses espèces de bactéries contribuaient à les faire „pourrir".

L'augmentation des levûres sur mes plaques correspondait à l'augmentation sur les feuilles. Des mouches (*Musca domestica*), prises en abondance aux mois de juillet et d'août, pendant qu'elles reposaient sur

les feuilles, furent introduites dans des boîtes de verre stérilisées; après un séjour de deux à trois jours dans ces boîtes, je leur enlevai la tête et les ailes et je les lavai à l'eau stérilisée pour faire servir ensuite le contenu de leur tube intestinal à des cultures sur plaques de malt. Je reconnus que dans ce tube les levûres n'avaient pas été digérées, mais s'étaient même multipliées. Les liquides intestinaux de la mouche ne semblent donc pas tuer la levûre. Aussi, quand on laisse les mouches se promener librement dans des cuvettes à gélatine de malt, observe-t-on au bout de quelques jours des stries de cultures de levûres, ainsi que quelques autres microorganismes.

Un résultat semblable a été obtenu par M. Berlese [1]). Il n'est pas impossible que les mouches transportent les levûres du sol, où elles hivernent, sur les feuilles. Outre les deux espèces de levûre, *Sporotrichum* aussi s'étend sur les feuilles.

Au mois d'août se développèrent sur la gélatine au malt quantité d'autres champignons qui, malgré tous mes soins, n'arrivèrent pas à la fructification. Ils portaient une toison très développée sur un mycélium vigoureux. Comme je présumais pourtant que ces champignons pourraient former des conidies dans des conditions nutritives plus désavantageuses, je les ai transportés sur des feuilles mourantes ou mortes, mais sans succès. Dans les rares cas où ils portèrent des fruits, l'état du champignon n'était cependant pas tel qu'il rendît possible la détermination. Deux formes, dont j'ai pu suivre le développement sur les feuilles jusqu'en septembre et octobre, appartenaient aux genres *Eurotium* et *Gymnoascus*.

En septembre les feuilles m'ont fourni, outre les mêmes espèces que les mois de mai à juillet: *Stemphylium piriforme* Bon., *Stemphylium botryosum* Wall., *Alternaria tenuis* Nees, *Trichoderma Koningi* Oud.

L'augmentation des cellules des deux espèces de levûre jusqu'en automne est peut être en rapport avec l'augmentation de la teneur en sucre des feuilles. On sait en effet qu'un ferment diastatique transforme en sucre l'amidon des feuilles; surtout dans l'arrière saison, ce sucre est transporté vers les tiges, le tronc et les racines, où il passe ensuite l'hiver de nouveau sous forme d'amidon Je n'oserais toutefois décider s'il y a une relation entre l'existence fréquente de levûres, la présence

---

[1]) Berlese. Verhalten der Saccharomyceten an den Weinstöcken. Ref. *Centralblatt f. Bakt.* 1897, Abth. II, p. 592.

de *Sporotrichum* et la richesse en sucre des feuilles en automne. M. Jörgensen a constaté la présence permanente de *Saccharomyces Ilicis* Grönland sur les fruits d'*Ilex Aquifolium*, de *S. Aquifolii* Gr. sur ces mêmes fruits, de *S. Marxianus* sur des raisins et en général de quelques espèces de levûres sur des fruits presque mûrs. On peut bien se représenter que les Saccharomycètes puisent le sucre des cellules mourantes ou mortes pour s'en nourrir, mais il serait moins aisé de se figurer comment cela aurait lieu avec des tissus encore vivants.

Au mois d'octobre la flore des feuilles subit un nouveau changement. Les levûres diminuent et les formes d'*Alternaria* deviennent plus nombreuses. Il n'est pas encore possible de voir ces dernières à l'oeil nu sur les feuilles mourantes; ce n'est qu'à la fin d'octobre ou en novembre qu'on peut les apercevoir. Nous voyons alors ça et là à l'oeil nu de petites taches cotonneuses d'un noir brûnatre, une apparence caractéristique pour *Cladosporium*.

Au mois d'octobre j'ai inoculé sur des feuilles mourantes et mortes de Quercus des cultures pures de levûres, dans l'idée qu'elles s'y développeraient. Mais, après les avoir laissées pendant une huitaine de jours dans des boîtes de verre à 24° C., je fus tout étonné de ne plus retouver de traces de levûre. J'ai répété là-dessus l'expérience et j'ai examiné la matière au bout de cinq jours. Encore une fois les levûres avaient disparu. Alors j'ai inoculé les feuilles pour la troisième fois, mais maintenant je les ai examinées tous les jours. Le lendemain de l'inoculation je les retrouvai encore, mais déjà à une faible grossissement je pus voir que quantité de mites étaient en train de les dévorer. Ces animalcules étaient donc la cause de leur disparition. M. le Dr. A. C. Oudemans à Arnhem a eu l'obligeance de déterminer ces mites, dans lesquelles il reconnut *Tyroglyphus longior*. Ces animalcules ne se nourrissent donc pas seulement de déchets, comme on l'admet généralement jusqu'ici, mais aussi de levûres, de mycélia et de spores d'autres champignons. Plus tard j'ai examiné ces mites de la même façon que les mouches, et j'ai constaté qu'elles se nourrissaient de levûres et de *Sporotrichum*, qu'elles digéraient d'ailleurs. Quand on transporte des feuilles de Quercus et de Fagus dans des boîtes de verre, aux mois de septembre et d'octobre, après avoir recherché la présence de germes ou de mycélia de champignons, on découvre au bout de deux à trois semaines que la

---

[1]) Jörgensen. Mikroorganismen der Gärungsindustrie, 1892, p. 156.

présence de *Tyroglyphus* est cause de la disparition de beaucoup de champignons. J'ai vu plus d'une fois cette mite dévorer les hyphes de champignons dans mes cuvettes de culture. Dans tous les cas, même après les ravages causés par cette mite, il reste encore assez de germes viables pour faire subir aux feuilles de nouvelles transformations.

Un faible grossissement suffisait pour faire voir dans le corps de ces mites des organismes qui ressemblaient fort à des conidies de *Pestalozzia, Cladosporium* et autres. Comme il était toutefois impossible de les obtenir par culture, je n'ai pas pu fournir la preuve de l'exactitude de cette détermination. Mais à mon avis les mites jouent un rôle important dans le transport des champignons.

Au mois de septembre, *Trichoderma Koningi* Oud. commence à porter des fruits sur les feuilles de Quercus et de Fagus, ainsi que sur les aiguilles de Pinus. A quelques exceptions près les feuilles ne portent pas de champignons mûrs pendant la plus grande partie de l'année; elles n'en portent que les germes viables. Aux mois d'octobre et de novembre apparaît au contraire une magnifique flore sur et dans les feuilles, ainsi que nous le verrons plus loin. L'examen de cette flore, qui s'étend rapidement sur les feuilles tombées, a pris beaucoup de temps, parce que j'en ai fait non seulement des préparations, et des cultures si possible, mais aussi des dessins coloriés en deux exemplaires.

Les feuilles sur tige, cueillies vers la fin de l'automne et conservées dans des bocaux en verre, présentaient les mêmes champignons, remarquables tant par la richesse de leurs formes que par la variété de leurs couleurs.

Les feuilles sèches que j'ai enlevées aux arbres et ramassées du sol pendant l'hiver ont également été conservées dans des bocaux en verre. Il s'y développa une autre flore encore. Sur les feuilles de Quercus on trouve, de décembre à mai, *Trichopeziza echinulata* Rhem., *Trichopeziza punctiformis* (Fr.) Fuckel et *Dasyscypha brunneola* (Desm.) Sacc.

Pendant l'été de 1901 les chênaies ont eu beaucoup à souffrir des chenilles de *Porthesia chrysorrhoea*; aussi y trouvait-on dans l'automne et l'hiver suivant de nombreux nids de cet insecte. On les trouve aux extrémités des jeunes tiges, où les feuilles sont réduites à l'état de pelotes serrées. J'ai rassemblé de pareils nids pour voir s'ils donneraient naissance à des champignons. Je les ai placés comme d'ordinaire dans une chambre humide à 24° C., avec ce résultat que tous ont fourni le

même champignon. Celui-ci se présentait comme une massue, d'un blanc de neige, haute de 5 à 8 mm. et portée par un court pedicelle. On peut le cultiver sur de la gélatine au malt et sur des pommes de terre. Sur la gélatine au malt il se développe au bout de quelques semaines des corpuscules d'un blanc jaunâtre, en forme de massue, sur les pommes de terre le plus souvent des bandes dressées, plates et ramifiées. C'est surtout au bout de deux mois que ces cultures sont particulièrement belles, tant par la forme que par la couleur.

Par une exposition à une température favorable, d'innombrables chenilles sortirent de ces nids au mois de mars; leur existence était toutefois de courte durée parce qu'elles furent attaquées et tuées par la moisissure à laquelle les massues donnèrent naissance, sur les feuilles aussi. Le nom de ce nouveau champignon est *Coremium necans* Oud. On peut se servir d'un mélange de conidies du champignon cultivé et d'une poudre inoffensive pour infecter les jeunes chenilles. Des chenilles momifiées on peut isoler le même champignon et le cultiver pour lui faire porter des fruits.

Plus tard, aux mois de septembre et d'octobre, j'ai mis dans des bocaux de verre, de la manière décrite plus haut, des feuilles de chêne qui portaient les nids ovifères, d'un brun velouté, de *Porthesia*. Peu après les jeunes chenilles faisaient leur apparition; elles aussi furent attaquées par *Coremium* et tuées.

Vers la fin du mois d'octobre, je réussis à trouver encore quelques nids dont les oeufs n'étaient pas encore éclos. Les chenilles ne s'étaient donc pas encore emprisonnées. Après examen je constatai que ces oeufs n'étaient plus en état de donner naissance à des chenilles. J'ai alors fait, de la manière ordinaire, des cultures du contenu de ces nids, avec ce résultat que j'en isolai encore une fois *Coremium*. Il est donc fort probable que ce champignon soit déposé dans le nid par le papillon lors de la ponte.

Le *Trichoderma* que dans l'arrière saison on trouve partout dans l'air des bois et sur les feuilles s'observe surtout chez Quercus, Pinus et Fagus. Après la chute des feuilles il se développe et fructifie rapidement.

Je n'ai jamais pu trouver sur les feuilles *Cephalosporium Koningi* Oud., pourtant un habitant spécifique de nos bois; je ne l'ai trouvé qu'une seule fois dans l'air. Il semble donc que ce champignon appartienne exclusivement au sol.

Champignons isolés de l'air.

Arthrobotrys superba Corda var. *oligospora* (Bon) Coemans.
Botrytis vulgaris Fr.
Cephalosporium Koningi Oud.
Eurotium.
Gymnoascus.
Hormodendrum pallidum Oud.
Monilia humicola Oud.
Monosporium viridescens Bon.
Mucor adventitius Oud.
Mucor geophilus Oud.
Mucor racemosus Fr.
Mucor Saccardoi Oud.
Penicillium cinereum Bon.
Penicillium glaucum Lk.
Stemphylium Berlesi Oud.
Stemphylium piriforme Bon.
Sporotrichum foliicola Oud.
Saccharomyces I, II.
Tilachlidium humicola Oud.
Trichoderma Koningi Oud.
Trichosporium fuliginosum Karsten.

Champignons trouvés sur les feuilles de chêne.

Alternaria tenuis Nees.
Arthrobotrys superba Corda var. *oligospora* (Bon) Coemans.
Aspergillus candidus Lk.
Botrytis vulgaris Fr.
Chaetomium Kunzeanum Zopf.
Coniosporium Vuillemini Oud.
Coniothyrium microscopicum Sacc.
Coremium necans Oud.
Dasyscypha brunneola (Desm.) Sacc.
Didymella Quercus Oud.
Eurotium.

Fusarium quercicola Oud.
Gnomoniella fasciculata (Fuck) Sacc.
Graphium Klebani Oud.
Gymnoascus.
Hainesia Dieteli Oud.
Hainesia Rostrupi Oud.
Hormodendrum pallidum Oud.
Hypospila Pustula (Pers.) Karst.
Leptothyrium Quercus rubrae Oud.
Lophodermium petiolicolum Fuck. var. *Quercus rubrae* Oud.
Monilia humicola Oud.
Mortierella pusilla Oud.
Penicillium cinereum Bon.
Penicillium glaucum Lk.
Pestalozzia funerea Desm.
Pestalozzia Saccardoi Speg.
Phyllosticta Roboris Oud.
Pistillaria Quercus Oud.
Saccharomyces I, II.
Sphaeropsis quercicola Oud.
Sporotrichum foliicola Oud.
Stachylidium formosum Oud.
Stemphylium botryosum Wallr.
Stemphylium piriforme Bon.
Stysanus verrucosus Oud.
Tilachlidium humicola Oud.
Tilachlidium proliferum Oud.
Trichoderma Koningi Oud.
Trichoderma lignorum (Tode) Harz.
Trichopeziza echinulata Rehm.
Trichopeziza punctiformis (Fr.) Fuck.

Champignons trouvés sur les feuilles de hêtre.

Alternaria tenuis Nees.
Arthrobotrys superba Corda var. *oligospora* (Bon) Coemans.
Botrytis vulgaris Fr.
Chaetomium pannosum Wallr.

Ciboria calopus (Fr.) Sacc.
Cilicipodium brevipes Oud.
Cladosporium Fagi Oud.
Cryptostictis Niessli Oud.
Cylindrophora Fagi Oud.
Dasyscypha brunneola (Desm.) Sacc.
Eurotium.
Gymnoascus.
Haplariopsis Fagi Oud.
Hormodendrum pallidum Oud.
Monilia humicola Oud.
Mycena capillaris (Schum.) Fr.
Penicillium cinereum Bon.
Penicillium glaucum Lk.
Phyllactinia suffulta (Reb.) Sacc.
Phyllosticta Fagi Oud.
Saccharomyces I, II.
Sphaeronema Fagi Oud.
Sporotrichum foliicola Oud.
Stemphylium botryosum Wallr.
Stemphylium piriforme Bon.
Stysanus Mandli Montagne.
Trichoderma Koningi Oud.

Champignons trouvés sur les aiguilles de pin.

Acladium pallidum Harz.
Botrytis vulgaris Fr.
Coniothyrium Pini Oud.
Gloeosporium Pini Oud.
Haplographium flexuosum (Preuss) Sacc.
Lophodermium Pinastri (Schrad.) Chev.
Macrophoma acuaria (Cooke) Berlese et Voglino.
Monilia humicola Oud.
Ovularia Pini Oud.
Pachybasium hamatum (Bon) Sacc.
Penicillium glaucum Lk.
Trichoderma Koningi Oud.

La distribution de Trichoderma Koningi (Oud.).

Mes recherches m'ont appris que jamais *Trichoderma Koningi* (Oud.) ne fait défaut dans l'humus; de concert avec quelques autres Hyphomycètes, comme *Cephalosporium Koningi* Oud., il doit donc prendre une part active aux transformations que subissent les organes des végétaux morts dans le processus d'humification.

Comme nos connaissances ne sont pas encore assez étendues pour nous permettre d'étudier ces transformations par voie chimique, j'ai suivi une autre méthode d'investigation par laquelle j'espère avoir apporté une contribution à l'explication du processus d'humification.

Mes recherches relatives à la distribution de *Trichoderma Koningi* Oud. ont été entreprises dans cette région que l'on appelle „Gooiland". Cette mucédinée se rencontre partout dans le sol de nos bois, et il est facile de l'isoler, de la façon décrite plus haut, des débris foliaires de Quercus et Fagus, ainsi que des aiguilles de Pinus. Au bout de 2 fois 24 heures on observe, sur un terrain au malt, un mycélium formé de fils rayonnés, fortement divergents, portant à leur tour de fins rameaux latéraux. La colonie entière se présente comme un mycélium subtil où l'on peut distinguer quelques fils plus gros. Bientôt les hyphes se développent avec une telle vigueur que la plaque entière paraît recouverte de feutre.

En général la fructification commence au bord de la cuvette; elle se présente comme une poudre jaune verdâtre, excessivement fine. On observe en même temps une tendance à la formation de taches.

Dans les taches sur les feuilles ont voit assez souvent se former régulièrement, c. à d. à des distances déterminées, des coussinets sombres également nourris par un mycélium, qui bientôt prennent aussi une couleur jaune verdâtre pâle; à un fort grossissement on reconnaît qu'ils sont formés par les hyphes frugifères ramifiées. En blessant artificiellement une culture on obtient souvent une abondante formation de conidies. A mesure que les cultures vieillissent les spores prennent une couleur plus foncée. Il est facile de distinguer *Trichoderma* de tous les autres champignons de l'humus, aussi bien par sa croissance rapide que par l'odeur particulière qu'il répand.

Je l'ai rencontré pendant toute l'année dans l'air de nos bois ainsi que sur les feuilles de Quercus, Fagus, Betula et sur les aiguilles de

Pinus. Il n'atteint toutefois pas son complet développement avant le mois de septembre. Mais, quand on transporte les feuilles, mourantes ou mortes, dans une chambre humide, le *Trichoderma* se développe assez rapidement. Il se présente alors, surtout sur les feuilles de Quercus, comme des coussinets gris pâle, dont la fructification ne se fait pas longtemps attendre. Des feuilles rassemblées avec soin dans les quatre derniers mois de l'année conviennent le mieux pour les expériences. Des feuilles qui sont restées longtemps sur le sol ne produisent plus que du mycélium mais pas de conidies. Des feuilles sèches de chêne et de hêtre, restées aux branches pendant l'hiver, sont aussi capables de faire fructifier le champignon. Le même phénomène s'observe d'ailleurs pour d'autres champignons de l'humus, isolés de feuilles qui sont restées longtemps sur le sol. Quand on transporte ces feuilles dans des boîtes de verre humides, on n'obtient pas de formation de conidies. L'humus des bois se comporte de la même manière.

Dans la même contrée j'ai encore trouvé *Trichoderma Koningi* Oud. dans des amas en fermentation de feuilles de Tilia, Castanea, Quercus, Fagus et Acer, et dans les provinces de Gueldre (à Veenendael) et d'Utrecht (à Zeist) je l'ai rencontré aux mois de septembre et d'octobre sur des feuilles mourantes ou mortes de Quercus. En traitant les feuilles avec les précautions déja décrites, le champignon s'y développa jusqu'à porter des fruits.

Le *Trichoderma Koningi* Oud., que j'ai également pu isoler de l'air pris au-dessus d'une bruyère aride, où manquaient des arbres ou toute autre plante de quelque grandeur, est donc universellement répandu.

Dans mes recherches je n'ai rencontré que rarement le *Trichoderma lignorum* (Tode) Harz, immédiatement reconnaissable à la forme de ses conidies.

Expériences préliminaires.

Dans le sol sylvestre j'ai enfoui à diverses profondeurs des bandes de papier à filtrer pur. Il ne réagissait pas au moyen d'iode dans l'iodure de potassium et il avait été stérilisé avant son enterrement. Après un séjour d'un an dans le sol j'ai déterré ces bandes pour les examiner. Les

fibres intérieures du papier m'ont fourni des matériaux pour des cultures de bactéries et de champignons. Plusieurs espèces de bactéries se sont développées sur la gélatine de Koch, et sur les plaques au malt *Trichoderma Koningi* Oud., *Cephalosporium Koningi* Oud., *Penicillium glaucum* Lk. et quelques autres champignons encore. La fibre de cellulose s'était désagrégée de la manière que j'ai déjà décrite plus haut. Des copaux de bois de Fagus, traités de la même façon, n'ont rien fourni de particulier. J'en ai isolé quelques fois *Torula lucifuga* Oud.

Dans des tubes à réaction j'ai introduit des bandelettes de papier de cellulose pur, et j'y ai ajouté une trace de nitrate d'ammoniaque. Je les ai humectées d'eau de la distribution et, après stérilisation, je les ai infectées au moyen de quelques champignons de l'humus. *Trichoderma Koningi* Oud., *Penicillium humicola*, Oud., *Arthrobotrys superba* Corda var. *oligospora* (Bon.). Coemans, *Penicillium glaucum* Lk., *Monilia humicola* Oud., *Penicillium geophilum* Oud., *Alternaria humicola* Oud., *Monilia geophila* Oud., *Mucor geophilus* Oud., et *Penicillium silvaticum* Oud. s'y développèrent jusqu'à la floraison. En général une température assez élevée (30°—35°) arrête la croissance.

Chez *Penicillium humicola* Oud., *P. geophilum* Oud. et *P. silvaticum* Oud. on voit se former des corpuscules durs et jaunes, probablement des perithèces, dont le développement s'arrête et qui réagissent faiblement sur la liqueur de Fehling. Les champignons que je viens de nommer, n'ayant à leur disposition aucune autre source de carbone que le papier, secrètent donc probablement une cytase qui leur permet de se rendre maître du carbone pour leur nourriture. De la réaction sur la liqueur de Fehling, faible en général mais un peu plus nette dans le voisinage de périthèces dont le développement est en retard, on serait tenté de conclure qu'il se forme du sucre comme produit intermédiaire.

En transportant des fragments foliaires de Quercus et de Fagus, provenant de l'humus, dans des ballons d'Erlenmeyer avec malt (1 p. de malt pour 1 p. d'eau) et dans de petits ballons contenant du liquide de Raulin, les ballons avec leur contenu ayant été stérilisés avant le transport, j'y vis se développer, au bout de deux ou trois jours, une flore de bactéries et de „moisissures" dégageant de l'acide carbonique et aussi de l'ammoniaque. Ici encore les champignons de l'humus entrèrent en

floraison au bout d'une huitaine de jours, ce qui m'a permis d'isoler, à l'état de maturité, entre autres *Trichoderma Koningi* Oud., *Mucor racemosus* Fr., *Mortierella humicola* Oud. et *Cephalosporium Koningi* Oud.

Dans le Spanderswoud la couche d'humus n'est pas partout également épaisse. Les couches inférieures reposent sur un sable gris-bleu et enfin sur un sable clair. Je les ai examinées à diverses profondeurs sans jamais y découvrir des nitrates ou des nitrites. Ce n'est qu'avec le réactif de Nessler que j'ai obtenu une très faible réaction sur l'ammoniaque.

La faible réaction acide des couches d'humus ne pouvait être démontrée qu'au moyen d'un tournesol très sensible.

Au mois de juin j'ai versé quelque part sur l'humus sylvestre une solution à 0,1 % de salpètre; quelques jours plus tard le nitrate pouvait encore être décelé, mais au bout de quelques semaines il avait complètement disparu.

Dans un tube large, se terminant en pointe vers le bas, j'ai introduit de l'humus foliaire et je l'ai humecté d'eau privée de nitrates. Au bout de quelques jours le filtrat ne présentait pas trace de nitrates. La-dessus j'ai humecté de nouveau la masse, cette fois avec une solution à 0,1 % de nitrate de potassium, et j'ai placé le tube à 24° C. Au bout de deux à trois semaines je n'ai plus retrouvé le nitrate.

Vu la richesse de la flore de champignons sur les feuilles de Quercus, aussi bien immédiatement après leur chute que six mois plus tard, et la pauvreté de cette flore sur les feuilles de Fagus et les aiguilles de Pinus, il faut que les feuilles du premier arbre se décomposent plus rapidement que celles des deux derniers.

Mes inoculations de *Trichoderma Koningi* Oud. sur les feuilles d'automne de Quercus et de Fagus m'ont appris que ce champignon ne se développe pas plus rapidement sur un organe que sur un autre. Sa croissance sur les nervures, médianes et latérales, est tout aussi vigoureuse que sur le parenchyme. De la fructification plus précoce sur les feuilles de Fagus, je serais tenté de conclure que le champignon en retire sa nourriture plus rapidement que dans le cas où l'humus est formé de feuilles de Quercus, bien que dans ces dernières la nourriture soit beaucoup plus abondante.

Un extrait aqueux d'humus, stérilisé, est une mauvaise nourriture pour les champignons de l'humus, et un substratum solide, obtenu en ajoutant à ce liquide 1,5 % d'agar, n'est pas plus favorable au développement de la flore de l'humus.

Des feuilles de Quercus et de Fagus ont été introduites avec un peu d'eau dans des ballons et le tout fut stérilisé; j'y introduisis ensuite *Trichoderma Koningi* Oud. et *Cephalosporium Koningi* Oud. Au bout de quelques semaines je ne pus trouver que de l'ammoniaque dans le liquide qui, contrairement à ce qui se passait quand les feuilles n'avaient pas été inoculées, devenait foncé sous l'action de potasse caustique et d'ammoniaque, tout comme les substances provenant de l'humus.

On sait que les substances de l'humus se dissolvent plus facilement dans les alcalis que dans l'eau pure; à ce propos et en rapport avec la germination des conidies de *Trichoderma* j'ai fait les expériences suivantes. J'ai pris trois chambres humides; sur l'un des couvre-objet j'ai déposé une goutte d'extrait d'humus stérile, sur un autre une goutte d'un extrait légèrement ammoniacal et sur le troisième une goutte de malt. Dans ces gouttes je transportai des conidies de *Trichoderma* et je les exposai à une température de 24° C. Au bout de 24 heures quelques unes des conidies s'étaient dilatées dans l'extrait d'humus jusqu'à 4,5 μ et quelques autres avaient produit un tube embryonnaire de 50 μ. Dans l'extrait ammoniacal les conidies avaient pour la plupart 5,5 μ de diamètre et un tube embryonnaire de 70 μ et dans le malt les conidies avaient atteint une grosseur de 8 μ et développé un mycélium de 146 μ, Au bout de 2×24 heures ces nombres, pris dans le même ordre, étaient devenus 6 et 80 μ, 6 et 75 μ, et enfin 8 et 6000 μ.

Dans les extraits aqueux et ammoniacal les conidies conservent assez longtemps leur forme allongée et leur couleur, et dans les premiers jours il n'y en a que quelques-unes qui germent; dans le malt, au contraire, toutes germent, deviennent rapidement sphériques et perdent leur couleur. Ces observations microscopiques seront expliquées plus tard.

Croissance dans divers milieux.

Pour se développer *Trichoderma Koningi* a besoin d'air. Quand on inocule le champignon dans de la gélatine au malt et qu'on y verse de la gélatine au malt liquide, ou bien quand on le transporte dans des liquides nourriciers recouverts d'une couche d'huile, la croissance s'arrête sitôt commencée; on voit par là que ce champignon est essentiellement aérobie. En général il se développe bien sur des liquides sucrés, quand on a soin d'y ajouter de l'azote sous une forme assimilable.

De même que plusieurs autres champignons, *Trichoderma* ne croît pas bien sur la gélatine alcaline de Koch. Dans des extraits (1 : 100) stérilisés et clairement filtrés du bois et de l'écorce de Quercus, Fagus et Pinus, *Trichoderma* ne se développe que d'une façon sporadique. Çà et là on observe un flocon fructifiant à la surface des liquides. Quand on ajoute à ces extraits du carbone sous forme de glucose ou de l'azote sous forme de nitrate d'ammoniaque, on constate un changement. C'est ce que m'ont appris des expériences avec 24 petits ballons dont le contenu était: chez le n°. 1 un extrait de bois de chêne, n°. 2 idem, mais avec 1 % de glucose, n°. 3 idem, mais avec 1 % de nitrate d'ammoniaque, n°. 4 idem, mais avec carbone et azote (glucose et nitrate), n°. 5 un extrait d'écorce de chêne, n°. 6 idem avec 1 % de glucose, n°. 7 idem avec 1 % de nitrate d'ammoniaque, n°. 8 idem avec glucose et nitrate d'ammoniaque. Les autres ballons contenaient des extraits semblables de Fagus et Pinus. Toutes ces inoculations m'ont appris que par l'addition de carbone il se développait un vigoureux mycélium, que la série avec carbone et azote se comportait de la même façon et que la série avec azote seul était plus fertile, il est vrai, que les extraits où l'on n'avait rien ajouté, mais était loin de l'être autant que les séries à carbone.

Il résultait de ces inoculations que *Trichoderma* n'était pas capable d'enlever le carbone, sous une forme assimilable, aux liquides clairs obtenus par l'extraction de bois ou d'écorce. On verra la même chose à propos des substances de l'humus ou acides humiques.

Les extraits ont été obtenus en laissant digérer pendant trois heures, dans l'eau à 80° C., le bois et les tissus corticaux de jeunes branches,

finement râpés, en stérilisant ensuite et infectant enfin avec les conidies. Toutes les inoculations ont fait voir que *Trichoderma* se développe le mieux dans des extraits de Quercus, puis vient Fagus et enfin Pinus. Il en était de même pour des liquides additionnés de glucose.

Quand on extrait au moyen d'eau des feuilles automnales mourantes de Quercus et Fagus, ou encore des feuilles assez récemment tombées, on obtient un liquide où *Trichoderma* se développe parfaitement. Il faut donc que dans cet état les feuilles contiennent plus de carbone et d'azote assimilables. Les circonstances se modifient quand les feuilles sont tombées depuis longtemps.

Sur des rameaux coupés de Quercus, Fagus et Pinus, *Trichoderma* se développe comme des coussinets gris. Il y trouve donc sa nourriture par contact avec différents tissus, et il est très probable qu'il secrète un enzyme cytatique.

Une infusion d'humus se comporte tout à fait de la même manière que ces extraits de bois et d'écorce. Une grande quantité d'humus des bois, brun foncé, enlevé au sol en couche épaisse, fut humectée d'eau, puis exprimée et le liquide ainsi obtenu fut filtré. Un litre de ce filtrat, clair et légèrement jaunâtre, évaporé à siccité à 100°, donna 0,328 gr. de matière solide dont 0,316 gr. disparurent par incinération.

Dans ce filtrat clair, stérilisé, le *Trichoderma* ne se développait pas, mais l'addition de glucose suffisait pour que le champignon formât un vigoureux mycélium, qui fructifiait au bout de deux à trois semaines. En y ajoutant du nitrate d'ammonium, je ne constatais aucun changement notable, et le champignon se développait comme s'il n'y avait pas eu d'addition d'azote. Même dans un extrait légèrement ammoniacal d'humus, où les substances humiques sont cependant plus aisément solubles, il ne se produisait pas de croissance.

Comme dans les cas considérés il n'était pas impossible que par l'élévation de température les substances très complexes de l'humus eussent subi une transformation physique ou chimique, je me suis donné la peine de filtrer séparément tous les liquides à travers une bougie Chamberland-Pasteur, avec ce résultat toutefois que *Trichoderma* ne se développait pas davantage.

J'ai constaté à plusieurs reprises que ces solutions, qui correspondaient autant que possible aux conditions naturelles, mais où l'action d'un enzyme du champignon sur les substances solides, insolubles dans l'eau, ne pouvait pas avoir lieu, ne produisaient qu'un petit flocon de

mycélium, donnant naissance à la surface du liquide à une moisissure plate, excessivement petite, et fructifiante [1]).

On s'attendrait cependant à ce qu'une infusion du sol sylvestre contint toutes les substances dont *Trichoderma* se sert comme nourriture.

En général, si nous désirons cultiver des végétaux parasites, donc des champignons, il est tout indiqué de donner comme nourriture à ce parasite la partie de la plante sur laquelle nous le trouvons. Or, cet organe, feuille, écorce ou racine, nous en obtenons d'ordinaire un extrait aqueux pour en faire, à l'aide de gélatine ou d'agar, ce qu'on appelle un terrain de culture solide clair. Même sans addition de gélatine ou d'agar, on obtient de cette façon souvent des liquides qui contiennent des composés carbonés et azotés pouvant servir de nourriture au champignon. Il existe cependant un groupe de champignons parasites, ce qu'on appelle les champignons essentiellement parasites, qu'il est impossible de cultiver artificiellement (Péronosporées et Urédinées) [2]).

Par un terrain nutritif qui ressemble par sa composition autant que possible aux terrains naturels, j'entends un milieu qui a changé le moins possible par son mode de formation artificiel, de sorte qu'il doit avoir conservé presque complètement les conditions nécessaires pour le développement du champignon. La préparation d'un pareil terrain nutritif est très difficile, puisque l'on doit obtenir un liquide stérile sans que la température de stérilisation ait entraîné des transformations. Il ne reste donc qu'à filtrer à travers des bougies les infusions obtenues. En inoculant quelques champignons de l'humus, j'ai pu constater que ces champignons ne trouvaient pas leur nourriture carbonique dans les filtrats des extraits d'humus sylvestre, ou de fragments de feuilles et de rameaux; il faut que le mycélium vienne en contact avec les particules de l'humus, c. à d. avec les fragments de feuilles, de branches et de bois eux-mêmes. Dans ces conditions-là seulement le champignon à étudier pouvait se développer et fleurir. Il n'est pas impossible que l'on arrivera à cultiver de cette façon artificiellement plus d'un champignon essentiellement parasite. Quelques expériences, entreprises avec des champignons du tabac, m'ont déjà appris que ces organismes ne

---

[1]) Voyez la supposition erronée faite dans *Centralbl. f. Bakt.* etc., Bd. VIII, n°. 2, p. 55 „2".

[2]) Franck, Krankheiten der Pflanzen 1896. Breslau, Bd. II, 3.

trouvent pas leurs conditions vitales dans les infusions claires des feuilles, mais bien dans les liquides troubles. Il faut alors opérer la stérilisation de telle manière que les extraits des feuilles soient plus ou moins troubles et contiennent donc des corpuscules.

La réaction du terrain de culture ou du liquide nutritif a une grande influence sur la croissance de l'organisme inoculé, au point même que quelques-uns de ces terrains empêchent par leur réaction le développement du champignon. Nous avons, à cet effet, choisi des composés carbonés et azotés qui ne changeaient ni de structure, ni de réaction, ni à la température ordinaire, ni aux températures relativement élevées nécessaires pour la stérilisation.

Ce qui rend encore plus difficile la préparation d'un pareil terrain nourricier, c'est que *Trichoderma* transforme telle substance en acide, telle autre en alcali. La solution suivante, colorée en bleu par le tournesol, m'a paru la plus convenable. Ce n'est qu'au bout d'une quinzaine de jours après l'inoculation de *Trichoderma* qu'il s'était formé une quantité notable d'acide, de sorte que le champignon avait eu le temps de produire un vigoureux mycélium sans modifier considérablement la réaction.

Nitrate de potassium.....	1
Glycérine.....	1
Sulfate de magnésium.....	0,050
Monophosphate de potassium....	0,050
Eau de conduite.....	100.

Quand je prenais du glucose au lieu de glycérine, la production d'acide était si forte au bout de deux jours qu'elle aurait pu avoir une influence sur l'alcali ou l'acide qu'on aurait ajouté dans la suite au substratum. J'ai donc introduit une certaine quantité de ce liquide dans divers ballons et j'y ai ajouté encore des quantités variables d'une solution $^1/_{10}$ — normale de potasse caustique ou d'acide sulfurique.

Les expériences avec un alcali ou un acide m'ont appris que *Trichoderma* croît encore dans un milieu contenant 6 cm^3. de $^1/_{10}$ n. KOH sur 100 et 30 cm^3. $^1/_{10}$ n. H_2SO_4 sur 100. J'ajouterai même que dans la première solution alcaline on constatait encore, au bout de quelques semaines, une trace de croissance quand la teneur atteignait 6,5 à 7

cm³. $^1/_{10}$ n. *KOH*, mais qu'alors les différences avec les teneurs plus faibles étaient considérablement plus grandes.

Ainsi donc, en comparaison avec l'acide, *Trichoderma* ne supporte qu'un milieu très faiblement alcalin.

Monilia sitophila (Mont.) Sacc., étudiée d'une manière détaillée par M. le Prof. Went, vit encore dans un liquide nourricier qui contient 25 cm³. $^1/_{10}$ n. *KOH* et 10 cm³. $^1/_{10}$ n. H_2SO_4; ces nombres diffèrent notablement de ceux relatifs à *Trichoderma* [1]).

Les acides phosphorique et chlorhydrique se conduisent vis à vis de *Trichoderma* autrement que l'acide sulfurique.

Il n'est pas impossible qu'une réaction alcaline nette pendant la décomposition des substances organiques soit en rapport avec la lenteur des transformations. Aussi quelques auteurs (Wolff, Nessler) sont ils d'avis qu'il n'est pas recommandable de se servir de chaux vive au commencement de la décomposition des substances organiques [2]).

Au sujet de l'influence du saccharose comme source de carbone et du nitrate de potassium comme source d'azote, j'ai fait les expériences suivantes. J'ai composé deux séries contenant des quantités variables de saccharose et de salpètre, puis, après stérilisation et au moyen de pipettes stérilisées, j'ai ajouté un peu de salpètre à l'un des liquides et un peu de saccharose à l'autre. J'ai introduit enfin le *Trichoderma* dans tous ces ballons. Le résultat était que *Trichoderma* se développait encore dans une solution à 3 % de nitrate de potassium, mais très mal dans une solution à 3,5 % de nitrate; de plus, la croissance du champignon était vigoureuse dans un liquide avec 20 % de saccharose, elle était encore notable à 30, 40 et même 50 %, mais à 60 % elle ne se faisait plus qu'avec grande difficulté.

Quand on chauffe les conidies de *Trichoderma* pendant une heure à 50° C. ou pendant 5 min. à 60° C. elles perdent leur pouvoir germinatif et meurent donc.

Afin de déterminer l'optimum de température, j'ai exposé quelques tubes à agar au malt à des températures de 18°, 24° et 30° C. Au bout de 3 × 24 heures le tube exposé à 30° C. laissait voir un champignon vigoureusement développé. Les tubes exposés à une température de 18° à 24° se caractérisaient par de faibles différences dans le degré de crois-

---

[1]) *Kon. Akad. v. Wet. Amsterdam*, 26 janv. 1901, p. 490.

[2]) Wollny, Die Zersetzung der organischen Stoffe. p, 133.

sance, tandis que le tube dont la température avait été de 37° C. n'offrait aucune trace de développement. L'optimum de température pour *Trichoderma* est donc voisin de 30° C.

Les substances de l'humus.

Il est très important de connaître l'action des champignons spécifiques de l'humus sur les substances contenues dans le sol. Au point de vue chimique nous ne savons pas encore grand' chose de ces substances; nos connaissances à ce sujet datent encore du temps de Mulder [1]). La grande difficulté qui se présente dans ce genre de recherches, c'est qu'après sa mort la matière végétale subit des transformations continuelles. Les combinaisons qui se forment ne sont pas nettement définies mais sont constamment en voie de modification. Mulder n'a pu distinguer dans l'humus *brun* que l'ulmine et l'acide ulmique et dans l'humus *noir* l'humine et l'acide humique. D'après lui les deux premiers se formeraient au commencement du processus d'humification, les deux autres vers la fin. D'après lui encore l'humine et l'acide humique forment, par oxydation, l'acide crénique incolore et l'acide apocrénique brun jaunâtre. Les analyses de Mulder et Detmer [2]) ont prouvé que les substances de l'humus sont plus riches en carbone que les hydrocarbures et qu'elles contiennent l'hydrogène et l'oxygène dans le même rapport que dans l'eau. En outre, Detmer, Will et Meyer [3]) ont fait voir que pendant le processus d'humification la proportion de carbone augmente en même temps que les teneurs en hydrogène et oxygène diminuent, et que les substances de l'humus contiennent de l'azote.

Sous quelle forme cet azote se présente, voilà un point que l'on n'a pas encore établi avec certitude jusqu'ici, mais M. Baumann [4]) suppose

---

[1]) Mulder, De scheikunde der bouwbare aarde, 1860.
[2]) Landw. Versuchstationen, Bd. XIV, 1871.
[3]) *Archiv der Pharmacie* II, Bd. LXX, 273.
[4]) Wollny. Die Zersetzung der organischen Stoffe, 216.

qu'il fait partie des corps amidogènes. Mes inoculations de *Trichoderma* ont fourni des résultats qui plaident en faveur de cette opinion. Plus tard M. KOSTYTSCHEFF [1]) a insisté sur ce point que les bactéries et les champignons consomment beaucoup de composés azotés des résidus végétaux pour en constituer leur plasma.

Comme les recherches de DETMER ont mis en lumière qu'il existe une grande analogie entre l'ulmine et l'humine, de même qu'entre leurs acides, il a proposé de faire une classification des substances humiques basée sur la manière dont elles se comportent vis à vis des alcalis. C'est ainsi qu'il y a des corps qui ne se dissolvent pas dans les alcalis et qu'on qualifie simplement de „substances humiques" (humine, ulmine), et d'autres qui s'y dissolvent au contraire et peuvent être précipités de ces solutions au moyen de forts acides minéraux; ce sont les acides humiques.

Les substances humiques sont brunes et *se gonflent* dans les alcalis; les acides humiques par contre *s'y dissolvent*. C'est avec ces acides humiques, qui ont des propriétés physiques et chimiques déterminées, que j'ai fait mes expériences. J'ai isolé une grande quantité d'humus sylvestre d'une couche de 22 cm. d'épaisseur et j'en ai fait un extrait au moyen d'acide chlorhydrique très étendu. Cet acide, qui avait dissous la chaux, fut enlevé par un courant d'eau de conduite ordinaire, puis je traitai l'humus par une solution d'ammoniaque à 1 %.

Le filtrat clair, brun foncé, évaporé à siccité, me fournit la „matière noire" de GRANDEAU. Dans une très grande quantité de ce filtrat je précipitai, au moyen d'un excès d'acide chlorhydrique, les acides humiques, qui se présentent comme de gros flocons bruns, se déposant rapidement au fond, ce qui permit de décanter la plus grande masse du liquide. Après cette opération je les privai par filtrage du liquide qui y adhérait encore, jusqu'à ce que le nitrate d'argent ne donnait plus aucune réaction. Sur le filtre ces acides se présentent comme une masse épaisse, mucilagineuse, volumineuse, qui se fendille bientôt çà et là. Par une dessication soigneuse j'obtins ces acides humiques sous forme de grains brillants, dont la composition était la suivante [2]):

---

[1]) *Annales agronomiques*. 17, 17—38, 1891.

[2]) La détermination de la quantité d'azote fut faite de la manière suivante. J'en donne la description, parce que la destruction s'opère très rapidement. Dans un grand ballon j'introduisis 0,5 gr. de la matière organique, à laquelle

Carbone.....	50,50	50,00	
Azote.....	3,92	3,36	4,7
Hydrogène.....	5,20	5,50.	

Je veux donner encore quelques-uns des nombres obtenus, bien qu'ils aient peu d'importance, puisqu'ils varient d'une expérience à l'autre. La proportion d'eau dans l'humus examiné atteignait 70 %. De cet humus humide je pris quelques échantillons afin de contrôler si le rendement d'acides humiques était le même quand je me servais d'eau contenant 1 % d'ammoniaque ou 1 % de potasse caustique. Après extraction à l'eau de conduite et après l'avoir soumis ensuite au traitement décrit tantôt, l'humus me donna 0,030 % d'acide humique; quand il était traité par l'ammoniaque il rendit 0,59 % et à la potasse caustique 0,28 % de ces acides. Le filtrat aqueux était d'un jaune pâle, le filtrat ammoniacal brun rougeâtre foncé et le filtrat à la potasse caustique brun jaunâtre.

Il était également intéressant de savoir si la teneur en azote de ces divers résidus était différente. Les acides humiques, fournis par l'extrait aqueux, contenaient 3,36 % d'azote, ceux provenant de l'extrait ammoniacal 3,92 % et ceux de l'extrait par la potasse caustique 4,7 %.

Ce sont surtout les acides humiques fournis par l'extrait ammoniacal qui ont servi à mes recherches. Ils se dissolvent dans les alcalis et sont de nouveau précipités par des acides minéraux.

Les acides humiques furent réduits en poudre fine, bouillis dans l'eau et stérilisés. Le liquide était coloré en brun bien qu'une grande partie des acides restât au fond du ballon.

A l'un des ballons, le n°. I, je n'ai rien ajouté; au n°. II, j'ai ajouté

---

j'ajoutai 2 gr. de sulfate de cuivre anhydre et 20 cm³. d'acide sulfurique; je chauffai et au bout d'un quart d'heure j'y ajoutai encore 10 gr. de sulfate de potassium, desséchés dans un exsiccateur. Puis, quand après la violente réaction le liquide redevint clair, j'introduisis un mélange de 70 cm³. d'eau et de 100 cm³. de potasse caustique à 50 %, en même temps que quelques granules de zinc, afin d'éviter les soubresauts pendant l'ébullition. Je continuai là-dessus de la manière ordinaire, distillant l'ammoniaque dans de l'acide sulfurique normal jusqu'à ce que j'eus obtenu environ 120 cm³. de destillat et je titrai le reste d'acide. De cette manière l'analyse était achevée au bout de ³/₄ à 1 heure (Voir Proctor, *Twonbull. Journ. of the Soc. of Chem. Industry*, 19, 130).

1 % de glucose; au n°. III, 1 % de nitrate d'ammoniaque et au ballon IV, 1 % de glucose avec 1 % de nitrate d'ammoniaque. Afin d'éviter autant que possible une action possible du glucose et du nitrate d'ammoniaque sur les acides humiques, dont la composition est encore inconnue, j'ai ajouté ces substances au moyen de pipettes stérilisées au contenu des ballons déjà stérilisé et refroidi. J'ai introduit ensuite le *Trichoderma*. Dans le ballon n°. I je n'ai observé que des traces de croissance; dans II j'ai trouvé un mycélium fortement développé; dans III j'ai de nouveau observé des traces de croissance seulement et enfin dans 4 un vigoureux mycélium.

Comme ci-dessus, les ballons furent traités, après la stérilisation, par un extrait aqueux, un extrait ammoniacal et un extrait à la potasse caustique d'humus. Après l'inoculation de *Trichoderma* les résultats étaient absolument les mêmes.

Afin d'éviter toute cause pouvant modifier les acides humiques, j'ai filtré ces solutions, à l'état frais, à travers des bougies Chamberland-Pasteur, et j'ai receuilli le filtrat dans des ballons stérilisés.

Après addition de glucose, de nitrate d'ammoniaque et de glucose avec nitrate, j'ai de nouveau obtenu les mêmes résultats, même quand je soumettais le filtrat pendant quelque temps à l'ébullition.

Dans le filtrat à la bougie d'un extrait aqueux d'humus les conidies de *Trichoderma* avaient, à 24° C., au bout de 36 heures un tube embryonnaire de 80 microns; mais, dans le même liquide additionné de glucose le tube atteignait 280 μ. Après 36 heures la croissance de la première inoculation était fortement entravée.

Ces expériences prouvent que *Trichoderma*, introduit dans un extrait aqueux du sol sylvestre, ne se développe pas dans les acides humiques, à moins que l'on n'ajoute à ces substances du carbone sous une forme assimilable.

Ce champignon de l'humus n'enlève donc pas le carbone à ces liquides, mais bien l'azote. De plus, comme il se développe bien sur des morceaux de feuilles ou de branches, mais non dans les extraits, il faut que le mycélium produise un enzyme qui, au contact avec ces organes, met le carbone sous une forme assimilable.

Bien qu'il y ait de grandes difficultés à faire une détermination quantitative précise du mycélium par pesées, je l'ai cependant effectuée plus d'une fois. Le mycélium, obtenu dans le ballon contenant les acides humiques avec addition de glucose, donna au bout de 15 jours (24° C.) 92 mgr. de substance sèche; le ballon avec glucose et nitrate d'ammoniaque donna 107 mgr. La différence n'était pas sensible à première vue. [1])

Substances volatiles de l'humus.

L'odeur particulière émanant du sol des bois, surtout pendant l'été, après une chaude journée suivie de pluie, m'engagea à faire un extrait aqueux d'une grande quantité de ce sol et à distiller le filtrat jaune pâle, clair. Le destillat, d'abord faiblement opalescent, redevint clair

---

[1]) Peu de temps après que j'eus décrit les recherches précédentes, je pris connaissance d'une publication de M. Nikitinsky (Ueber die Zersetzung der Huminsäure durch physikalisch-chemische Agentien und durch Mikroorganismen. *Jahrb. f. wiss. Bot.*, 1902, pp. 364—420).

Bien que cette étude ait spécialement porté sur l'oxydatiou de l'„acide humique" et sa valeur nutritive pour les microorganismes (30 bactéries) et les champignons (4 moisissures), elle contient cependant quelques observations qui entrent dans le cadre de mes recherches. En premier lieu, M. Nikitinsky fait voir que l'acide humique ne peut former de l'anhydride carbonique que quand l'oxygène de l'air a libre accès. La production de CO_2 a lieu aussi bien en présence qu'en l'absence de bactéries et de moisissures.

L'acide humique ne peut pas de lui-même former de l'anhydride carbonique en l'absence d'oxygène, ce qui prouve que le carbone de cet acide n'est pas oxydé par de l'oxygène pris à l'acide même.

D'après M. Nikitinsky les microorganismes prennent une part très active à la formation de CO_2 aux dépens de l'acide humique; on observe en effet une formation beaucoup plus abondante de ce gaz dès qu'il y a des microorganismes en présence.

La deuxième partie de son étude se rapporte à la valeur nutritive de l'acide humique, comme source de C et de N, pour une trentaine de bactéries et 4 moisissures (*Penicillium glaucum*, *Aspergillus niger*, *Mucor mucedo* et un *Trichothecium*). Les nombreuses inoculations faites avec ces organismes ont fait voir

dans la suite; il répandait alors la même odeur caractéristique. Je le mis dans des flacons et, comme ci-dessus, j'y ajoutai soit 1 % de glucose, soit 1 % de nitrate d'ammoniaque, soit encore 1 % de glucose et 1 % de nitrate. Enfin j'inoculai *Trichoderma* dans ces liquides. Dans le destillat pur je ne pus découvrir qu'une trace de croissance, tandis que le liquide au glucose seul formait un bon mycélium, mais pas vigoureusement développé. L'addition de nitrate d'ammoniaque avait aussi eu pour conséquence la formation d'un bon mycélium qui, comparé à celui du liquide au glucose, était toutefois beaucoup moins avancé. De ces expériences il résulte que le sol des bois contient fort probablement une substance volatile, dont *Trichoderma* se sert comme source de carbone.

La façon dont se comporte un extrait aqueux d'humus, transporté dans des verres cylindriques recouverts d'une plaque de verre sans avoir été stérilisé, est tout à fait d'accord avec cette manière de voir. Cette plaque avait été humectée à sa face inférieure de quelques gouttes d'une solution de glucose contenant des conidies de *Trichoderma*. Des expériences de contrôle avec glucose et nitrate

---

que l'acide humique ne convient pas comme source de *C* et de *N*. Une addition de sucre de canne comme source de *C* provoquait le développement des champignons. M. Nikitinsky arrive donc à la même conclusion que moi, que l'acide humique possède une valeur nutritive pour les champignons en vertu de sa teneur en azote, mais non par sa teneur en carbone.

Les recherches ont appris en outre que *Penicillium glaucum* est capable d'assimiler l'azote de l'ammoniaque, présente dans l'acide humique en très petite quantité, mais est incapable d'assimiler l'azote des amines acides et probablement aussi celui des amides.

Pour ce qui regarde la valeur nutritive en *C* et *N* des „substances humiques" pour les champignons, M. Reinitzer (Ueber die Eignung der Humussubstanzen zur Ernährung von Pilzen, *Bot. Zeit.*, 58, 59—73, 1900) arrive au même résultat.

Enfin, je citerai encore un travail de MM. Ramann, Remelé, Schellhorn et Krause (Anzahl und Bedeutung der niederen Organismen in Wald und Moorböden, *Zeitschr. f. Forst- und Jagdwesen*, 21, Heft 10, 575—606, dont un résumé a paru dans *Centralbl. f. Bakt.* etc. Abth. II, Bd. VI, p. 295). Ils ont fait des déterminations quantitatives des bactéries et des hyphomycètes dans diverses couches d'humus.

d'ammoniaque dans de l'eau ordinaire faisaient voir que là il n'y avait pas de substance volatile contenant une combinaison azotée assimilable.

Odeur du sol.

MM. Berthelot et André attribuent l'odeur du sol à un corps aromatique neutre, se volatilisant avec la vapeur d'eau. Ils pensent que cette substance n'est ni un alcali, ni un acide, ni un aldéhyde. En solution concentrée elle se laisse précipiter par le carbonate de potassium avec formation d'un anneau résineux [1]).

M. Phipson [2]) attribue l'odeur du sol à une substance ayant beaucoup d'analogie avec les huiles volatiles et qui est absorbée par la terre poreuse.

Par contre, M. Rullmann prétend que *Cladothrix odorifera*, cultivé dans du bouillon ou dans de l'urine, peut répandre la même odeur caractéristique, et de son côté M. Beijerinck a mis cette odeur en rapport avec la présence de *Streptothrix chromogena* Gasparini [3]).

En isolant *Trichoderma* du sol des bois, mon attention a été attirée par le fait que les plaques de malt, qui produisaient ce champignon, répandaient toutes cette odeur particulière. Elle était aussi parfaitement reconnaissable chez un ballon contenant le liquide suivant

Nitrate de potassium.....	1
Glycérine.....	1
Sulfate de magnésium.....	0,050
Monophosphate de potassium..	0,050
Eau.....	100

dans lequel j'avais introduit *Trichoderma*. Dès que le mycélium s'était fortement développé on observait l'odeur caractéristique, surtout en agitant le ballon ou en le chauffant légèrement.

Les acides humiques, en solution aqueuse ou faiblement alcaline, ont

---

[1]) *Comptes rendus*, 112, 598—599.

[2]) *Chem. News*, 113, 179, 1891.

[3]) Beijerinck, *Centralbl. f. Bakt.*, II, Bd. VI, p. 4.

d'ailleurs la même odeur et contiennent donc la même substance. En inoculant *Streptothrix* dans ces solutions, je constatai que l'odeur devenait un peu plus forte. Dans une solution des acides humiques le champignon ne croît pas vigoureusement; mais, dès qu'on y ajoute un peu de glucose, il se forme bientôt une quantité de flocons isolés de *Streptothrix*.

A mon avis *Trichoderma* est un des champignons principaux de l'humus et il prend une part importante à la production de l'odeur du sol.

Il est du reste probable que cette odeur doit son origine non à l'activité d'un seul, mais de plusieurs champignons.

Action de la lumière.

Les cultures par traits, sur de l'agar au malt, de *Trichoderma Koningi* Oud. et de *Cephalosporium Koningi* Oud. furent introduites dans un large tube à réaction, entouré à son tour d'un autre tube encore. L'espace compris entre les deux tubes fut rempli d'une solution à 10 % de sulfate de quinine dans l'acide sulfurique, épaisse de 8,5 mm. D'autres cultures furent recouvertes d'une solution d'oxyde de cuivre ammoniacal, ou bien d'eau acidulée à l'acide sulfurique, ou bien d'une solution saturée d'alun, ou encore d'eau pure. A côté de celles-là j'ai placé encore une culture entourée d'un verre rouge-rubis, comme celui dont on se sert en photographie, et enfin comme contrôle une culture dans l'obscurité.

La solution de quinine arrête presque tous les rayons ultra-violets; la solution cupro-ammoniacale laisse passer une partie des rayons chimiques; la solution d'alun laisse passer tous les rayons à l'exception de l'ultra-rouge et le verre rouge absorbe tous les rayons chimiques.

Le résultat de ces expériences était le suivant: la formation des conidies de *Trichoderma* se manifeste d'abord chez la culture placée derrière de l'eau pure, donc en pleine lumière. Puis vinrent successivement les cultures derrière l'alun, la liqueur cupro-ammoniacale, la quinine, le verre rouge et enfin celle placée dans l'obscurité. Les cultures placées en pleine lumière et derrière l'oxyde de cuivre ammoniacal n'étaient presque pas différentes. Dans l'obscurité comme derrière le verre rouge

le mycélium était fortement développé, mais les conidies ne se formèrent que beaucoup plus tard. Les conidies de *Trichoderma* placées en pleine lumière prenaient une couleur plus foncée que dans les autres expériences, bien qu'au bout d'une dizaine de jours la couleur fût partout la même. Ces expériences étaient terminées en une huitaine de jours, à la température ordinaire (18°—20° C.), au mois de juin, la lumière venant du nord.

Ces expériences prouvent que les rayons chimiques visibles, c'est à dire le bleu et le violet, sont favorables à la fructification.

Chez *Cephalosporium* aussi j'observai une certaine différence dans le processus vital. La végétation la plus dense s'observa dans l'obscurité et derrière un verre rouge; puis vinrent successivement les cultures placées derrière la quinine, la solution cupro-ammoniacale, l'eau acidulée, l'eau pure, et enfin celle recevant la pleine lumière. Le temps nécessaire à la formation des conidies variait dans l'ordre inverse. Les conidies de *Cephalosporium* étant incolores, cet examen devait avoir lieu à l'aide du microscope. Chez *Cephalosporium* l'obscurité rend la formation du mycélium plus vigoureuse, mais elle ralentit la fructification. Pour le reste les circonstances étaient les mêmes que chez *Trichoderma*.

Biochimie.

Les nombreuses recherches relatives à la valeur nutritive de différentes substances pour les champignons n'ont pas permis d'établir des règles générales; il paraît donc recommandable de se borner à ce sujet à l'examen d'un seul champignon, ou tout au plus de quelques formes très voisines seulement. Si nous songeons aux décompositions très compliquées qui se produisent lors de la putréfaction des substances organiques, sous l'action d'un grand nombre de microorganismes très différents, nous prévoyons que l'étude de chacun de ces organismes en particulier, surtout au point de vue de la nourriture qu'ils absorbent, devra jeter quelque lumière sur l'allure de ces décompositions. Dans le cas qui nous occupe, nous aurions à examiner les champignons qui se rencontrent constamment dans le sol des bois, et c'est la biochimie de ces champignons qui pourra probablement nous renseigner sur la nature

des transformations qui se produisent dans l'humus, simultanément ou successivement.

De nombreuses bactéries et beaucoup de champignons inférieurs ne peuvent vivre sans matières albuminoïdes ni hydrocarbures, auxquels ils substituent d'autres corps par la désassimilation. Ces nouvelles substances subissent à leur tour d'autres décompositions, par l'intervention d'autres champignons encore, et il se forme finalement des corps qui peuvent être utiles aux végétaux supérieurs. J'ai étudié en détail un des champignons humicoles, qui peut être considéré comme un des éléments dans la longue série de transformations et est un puissant facteur dans le processus d'humification. Nous verrons que, pas plus que pour les champignons déjà étudiés, il n'y a moyen de donner des règles générales relatives à la forme et les combinaisons sous lesquelles doivent se rencontrer le carbone et l'azote des substances, pour qu'elles puissent servir à la nutrition. Les nombreuses inoculations que je décrirai ci-dessous ont néanmoins appris que, pour un seul et même champignon, il y a des substances qui peuvent servir de nourriture à C ou N, ou même $C + N$. Quelques exceptions à cette valeur nutritive, observées aussi chez d'autres champignons, sont encore restées inexpliquées. Peut-être trouvera-t-on cette explication plus tard (adonite, sorbose, raffinose).

J'ai commencé par rechercher quelle est la nourriture à C et N que *Trichoderma* absorbe de préférence. J'ai choisi des corps ne réagissant que faiblement sur les autres substances, contenues dans la solution, qui possédaient une valeur nutritive en C et N, et ne se transformant pas à la température assez élevée exigée par la stérilisation. C'est ainsi que j'ai fait usage de la solution suivante:

$(NH^3)NO^3$	1
Glucose	1
KH^2PO^4	0,050
$Mg\,SO^4$	0,050
Eau	100.

Cette eau est de l'eau de conduite. La prise d'eau est située dans la bruyère aride. L'eau est obtenue au moyen de six puits, profonds de 20 m. environ. Voici la composition de cette eau, en grammes par litre:

Matières fixes	0,098
Perte par incinération	0,036
Substances organiques ($KMnO^4$)	0,003
Nitrate	absent
Nitrite	absent
Ammoniaque	absente
Fer	absent
Chlore	0,017
Dureté en degrés D	2,4

Je me proposai de faire trois séries d'épreuves. Dans la première (A) je n'ai pas fait usage de la solution précédente à glucose; je l'ai remplacée par des substances à carbone (alcool méthylique, glycérine, acide succinique etc.). La deuxième série (B) contenait du glucose, mais pas de $(NH^4)NO^3$, et j'y ai ajouté des substances contenant N dans leur molécule (salpètre etc.). Dans la troisième série (C) j'ai omis aussi bien le glucose que $(NH^4)NO^3$, et je n'ai ajouté que des substances contenant C et N dans leur molécule (succinate d'ammonium, aniline etc.).

La première colonne du tableau suivant donne la concentration des substances dont j'ai examiné la valeur nutritive. Elle est exprimée en pourcents. Pour plus de facilité j'ai placé au-dessus des colonnes des lettres indiquant les corps ajoutés à la solution. C'est ainsi que % signifie pour cent; N de l'azote sous forme de $(NH^4)NO^3$; C du carbone sous forme de glucose; tandis qu'un tiret (—) signifie que je n'ai rien ajouté. Comme j'aurais commis des erreurs trop grandes en pesant le mycélium sec, j'ai pris comme point de départ l'état de développement du champignon au bout de 8 à 15 jours, à 24° C. Dans le cas où le champignon se présentait comme un léger flocon, j'ai représenté cet état par la lettre t (trace de croissance); quand le développement était un peu plus avancé, j'ai employé le signe +; quand il était beaucoup plus avancé, le signe ++; et quand la croissance était très vigoureuse le signe +++; par contre l'absence de croissance est accusée par un 0. De cette manière il était possible de comparer entr'elles les substances d'un même groupe.

La fructification peut s'établir de diverses façons. Quand la solution contient des substances avec fort peu de C et N et ne produisant qu'un mycélium excessivement ténu, il ne se forme à la surface que quelques

petits ilots de conidies. Il est probable que cette faible croissance est une conséquence d'un défaut de nourriture (acides humiques).

En présence de solutions de maltose et de saccharose, la fructification commence déjà au bout d'une huitaine de jours. Au bout du même temps l'arabinose, le xylose et le glucose ne produisent que d'épaisses plaques de mucus, sans trace de formation de conidies.

Comme nos solutions devaient mériter toute confiance et ne pouvaient pas contenir de microorganismes, nous les avons toujours stérilisées.

Par cette manipulation il n'était pas toujours possible d'éviter des décompositions ou des changements dans le groupement des atomes, par lesquels la substance prenait une autre structure, ni une volatilisation plus ou moins importante. Comme substances pouvant subir une transformation je citerai l'urée, l'urine, l'acide paralactique, les alcools plurivalents ainsi que plusieurs dérivés aromatiques et de la pyridine. J'ai toujours obtenu de bons résultats en commençant par stériliser les liquides obtenus dans de petits ballons, en y ajoutant ensuite la substance à examiner et en les soumettant enfin à une courte ébullition.

Les acides concentrés, les acides formique, acétique et butyrique, les alcools de la série grasse, les deux acides lactiques, les aldéhydes, le chloroforme, la pyridine, et la quinoline ont pu être introduits dans les ballons à l'aide de pipettes stériles, sans chauffage préalable. De la même façon j'ai pu mélanger à l'urée et à l'urine du carbonate d'ammonium, sous forme de poudre, enlevé au coeur de fragments de ce sel. J'ai pu éviter ainsi des chauffages de longue durée.

Là où il n'y avait pas à éviter une décomposition par la chaleur, comme dans le cas de l'urine, et où il fallait pourtant obtenir un liquide stérile, j'ai recouru au procédé de filtration par une bougie.

La réaction du liquide contenant les substances à examiner est d'une grande importance, de même que le degré de concentration. Pour autant que j'ai pu m'en rendre compte on n'a pas fait grande attention jusqu'ici à ce point. L'urée est une très mauvaise nourriture à C et N quand la concentration atteint et dépasse 1 %, mais sa valeur nutritive est assez grande à 0,25 % et augmente pour des concentrations plus faibles encore. Un résultat analogue a été obtenu avec d'autres substances, une raison pour laquelle j'ai soumis à un nouvel examen plusieurs substances fortement diluées.

Dans le processus d'humification nous avons d'ailleurs affaire, non à

ERRATUM:

Partout où j'ai parlé d'acide *paralactique* ou *sarcolactique*, le lecteur est prié de remplacer ces termes par acide *éthylénolactique* (p. 72, l. 14; p. 75, ll. 20 et 22; p. 81, l. 31).

C. J. KONING.

des solutions concentrées de pareilles substances, mais à des corps dans un état de forte dilution. Il est probable que ces substances servent de nourriture aux champignons au fur et à mesure qu'elles se forment.

La concentration a une influence si considérable sur la croissance des champignons qu'elle peut même arrêter le développement de certains d'entre eux. C'est ainsi que *Trichoderma*, *Monilia*, *Hormodendrum* et *Penicillium* ne croissent pas sur une nourriture à *C* et *N*, assimilable pourtant, dès qu'elle contient 4 % d'urée, et avec 1 % d'urée on n'observe qu'une trace de croissance. Dans ces conditions ces champignons ne produisent qu'un mycélium peu développé, fructifiant aussi rapidement que possible à la surface.

Ainsi que l'on pouvait s'y attendre, le groupe *COOH* a, dans l'aspirine, l'éther acétique de l'acide salicylique, la même valeur comme source de carbone que dans l'acide salicylique même.

Cette étude biochimique, dont la portée est très grande, m'a ouvert à chaque instant de nouveaux points de vue et m'a fourni des données en rapport avec d'autres faits connus. Je citerai la valeur nutritive de l'acide salicylique comme source de carbone; l'action de l'acide lactique sur les champignons et son application dans la médecine; les prétendues propriétés fongicides de l'urine; les dissociations et transformations occasionnées par l'élévation de température; la production d'une réaction acide dans une solution et son passage à une réaction basique au bout de quelques jours; l'hydrolyse des sucres, etc. etc. Ces observations me paraissaient si importantes qu'il me semblait utile de rechercher la cause de ces changements.

Enfin, pour faciliter encore cet aperçu, j'ai donné autant que possible la structure des substances.

Corps gras.

		A.	B.	C.
Alcools.	%	*N.*	*C.*	—
Alcool méthylique CH^3OH	1	0		
„ éthylique C^2H^5OH	1	*t*		
„ amylique $C^5H^{11}OH$	1	0		

	%	N.	C.	—
Amines.				
Propylamine $C^3H^7NH^2$	1	*t*	+	+
Acides.				
Acide formique $H.COOH$	1	0		
„ „	0,5	0		
„ acétique $CH^3.COOH$	1	+++		
Acétate de potassium	1	+		
„ „	0,1	++		
„ d'ammonium	1	0	*t*	0
„ „	0,5	+	++	+
„ „	0,1	+	++	+
Acide propionique $CH^3.CH^2.COOH$	0,5	0		
„ „	0,1	++		
„ butyrique $CH^3[CH^2]^2.COOH$	0,5	0		
„ „	0,1	++		
Butyrate de sodium	1	*t*		
„ „	0,250	+		
„ „	0,1	++		
Acide isobutyrique $(CH^3)^2CH.COOH$	0,5	0		
„ „	0,1	++		
„ valérique $(CH^3)(CH^2)^3COOH$	0,5	0		
„ „	0,2	*t*		
„ „	0,1	*t*		
Valérate d'ammonium	0,1	+	+++	+
Acide stéarique $(CH^3)(CH^2)^{16}COOH$	0,25	++		
Stéarate de sodium	0,25	+		
Aldéhydes.				
Formaldéhyde $HC.OH$	0,1	0		
Paraldéhyde $(C^2H^4O)^3$	0,1	0		
Acétone $CH^3.CO.CH^3$	0,1	0		
Combinaisons halogènes.				
Chloroforme $CHCl^3$	0,1	0		
Alcools plurivalents.				
Glycérine $CH^2.OH.CHOH.CH^2OH$	1	+++		
Nitroglycérine $CH^2(ONO^2)CH(ONO^2)CH^2(ONO^2)$	Traces	*t*	*t*	*t*
Erythrite $CH^2O(HCHOH)^2CH^2OH$	1	+++		
Adonite $C^5H^7(OH)^5$	1	0		
„	Traces	0		

	%	N.	C.	—
Mannite $CH^2OH(CHOH)^4CH^2OH$	1	+++		
Sorbite „ $+H^2O$	1	+++		
Dulcite	1	+++		
Acides bibasiques saturés.				
Acide oxalique $(COOH)^2$	1	0		
„ „	0,25	0		
„ „	0,1	0		
Oxalate d'ammonium	1	0	+++	0
„ „	0,25	0	+++	0
Acide succinique $COOH(CH)^2COOH$	1	+++		
„ „	0,250	*t*		
„ „	0,100	*t*		
Succinate d'ammonium	1	++	+++	++
„ „	0,1	++	+++	++
Oxacides d'acides gras monobasiques.				
Acide lactique (de fermentation) $CH^3CH(OH)COOH$	1	*t*		
„ „	0,25	*t*		
„ „	0,1	*t*		
Acide para- ou sarcolactique (E. Merck) CH^2OHCH^2COOH	1	0		
Acide paralactique	0,25	0		
„ „	0,1	0		
Lactate d'ammonium	1	*t*	++	+
„ „	0,25	*t*	+++	+
Oxacides d'acides gras polybasiques.				
Acide malique $COOH.CHOH.CH^2.COOH.$	1	+		
„ „	0,5	+		
„ tartrique $COOH.CHOH.CHOH.COOH$	1	0		
„ „	0,25	0		
„ „	0,1	*t*		
Tartrate d'ammonium	1	*t*	++	+
„ „	0,1	+	+++	+
„ de potassium	1	0		
„ „	0,1	*t*		
Acide citrique $CH^2.COOH.COH.COOH.CH^2.COOH$	0,5	0		
„ „	0,25	0		
„ „	0,1	0		

	%	*N.*	*C.*	—
Citrate d'ammonium	1	++	+++	++
„ „	0,5	++	+++	++
„ de potassium	1	+		
„ „	0,5	++		
Amines acides.				
Glycocolle $NH^2 . CH^2 COOH$	0,5	+	+++	+
Acide hippurique $C^6 H^5 . CO . CH^2 . NH . COOH$	1	0	+	0
„ „	0,1	*t*	++	*t*
Asparagine $CONH^2 . CH^2 (NH^2) CH . COOH$	0,1	+	+++	++
Acide aspartique $COOH . CH (NH^2) CH^2 COOH$	1	+	++	++
„ „	0,1	+	++	+
Alanine $CH^3 . CH(NH^2) . COOH$	1	+	+++	++
„	0,1	*t*	++	+
Tyrosine $(C^6 H^4 . OH) CH^2 . CH(NH^2) COOH$	0,5	+	+++	+
„	0,25	+	++	+
„	0,05	*t*	+	*t*
Leucine $CH^3(CH^2)^3 . CH(NH^2) COOH$	0,25	+	+++	+
„	0,1	+	++	+
Alcools aldéhydes et acétones (sucres).				
Arabinose	1	+++		
Xylose	1	+++		
Glucose	1	+++		
Fructose	1	+++		
Sorbose	1	0		
„	0,1	0		
Saccharose	1	+++		
Lactose	1	+++		
Maltose	1	+++		
Raffinose	1	0		
„	0,25	0		
„	0,1	0		
Mélibiose	1	+++		
α méthylglucoside	1	0		
„	0,1	0		
β méthylglucoside	1	*t*		
„	0,1	++		
α méthylglucoside + 0,1 % de tartrate d'ammonium	0,1	0		

	%	N.	C.	—
α méthylglucoside + acide hippurique	0,1	0		
„ + urée	0,1	0		
„ + acide urique	0,1	0		
„ + oxalate d'ammonium	0,1	0		
„ + chlorure d'ammonium	0,1	0		
„ + nitrate de potassium	0,1	0		
„ + phosphate d'ammonium	0,1	0		
„ + nitrate d'ammonium	0,1	0		
„ + nitrite de potassium	0,1	0		
Amidon $(C^6H^{10}O^5)^x$	1	++		
„	0,5	++		
Cellulose	0,25	+		
Inuline	1	+++		
„	0,5	++		
Composés cyaniques.				
Acide cyanhydrique HCN	0,1	0	0	0
„ „	Traces	+	++	+
Dérivés carboniques.				
Urée $OC(NH^2)^2$	2	0	0	0
„	1	0	0	0
„	0,5	*t*	+	*t*
„	0,25	++	+++	++
„	0,1	+++	+++	+++
Créatine $NH.CNH^2.N(CH^3)CH^2.COOH$	0,1	0	+	0
Groupe de l'acide urique.				
Acide urique $C^5H^4N^4O^3$	0,25	0	++	0
Caféine	0,1	0	++	0
Théobromine	0,1	0	++	0
Acide parabanique $CO(NHCO)^2$	0,1	*t*	++	0

Corps aromatiques.

	%	N.	C.	—
Hydrocarbures.				
Benzène C^6H^6	1	0		
„	0,1	0		
Xylène $C^6H^4(CH^3)^2$	1	0		
„	0.1	0		
Alcools.				
Alcool benzylique	1	0		
„ „	0,1	0		
Saligénine $C^6H^4.OH.CH^2OH$	1	0		
„	0,1	0		
Composés mononitrés.				
Nitrobenzène $C^6H^5.NO^2$	1	0		
„	0,1	0		
Composés monoamidés.				
Aniline $C^6H^5.NH^2$	1	0		
„	0,1	0		
Diphénylamine (amine secondaire) $C^6H^5NH.C^6H^5$	0,1	0		
Hydrazines.				
Phénylhydrazine $C^6H^5.NH.NH^2$	1	0		
„	0,1	0		
Acides.				
Acide benzoïque $C^6H^5.COOH$	0,25	++		
Benzoate d'ammonium	2	0	0	0
„ „	1	0	0	0
„ „	0,5	+	+	+
„ „	0,1	++	+++	+
Acide cinnamique $C^6H^5.CH.CH.COOH$	0,5	0		
„ „	0,4	0		
„ „	0,3	0		
„ „	0,2	*t*		
„ „	0,1	*t*		

	%	N.	C.	—
Phénols.				
Résorcine $C^6H^4 . OH(_1) OH(_3)$	1	0		
„	0,1	0		
Hydroquinone „ $(_{1 \cdot 4})$	1	0		
„	0,1	0		
Acide pyrogallique $C^6H^3 OH(_1) OH(_2) OH(_3)$	1	0		
„ „	0,1	0		
Phloroglucine $C^6H^3.OH(_1).OH(_3).OH(_5)$	1	0		
„	0	0		
Composés amidés plurivalents.				
Métaphénylènediamine $C^6H^4NH^2(_1) NH^2(_3)$	0,1	0	+	0
Acides polybasiques.				
Acidephtalique $C^6H^4COOH(_1)COOH(_2)$	0,1	*t*		
Phénolphtaléine	0,1	*t*		
Nitrophénols.				
Acide picrique $C^6H^2 . OH . (NO^2)^3$	1	0	*t*	0
„ „	0,1	0	*t*	0
Picrate d'ammonium	1	0	+++	0
„ „	0,1	0	+++	0
Acides phénols.				
Acide salicylique $C^6H^4OH . COOH$	0,1	+		
„ „	0,08	+		
„ „	0,04	++		
„ „	0,02	*t*		
Ether acétique de l'acide salicylique	0,1	*t*		
Salicylate d'ammonium	2	0		
„ „	1	0		
„ „	0,2	+	+++	++
„ „	0,1	++	++	++
Acides triphénoliques.				
Acide gallique $C^6H^2(OH^3)COOH$	1	0		
„ „	0,5	*t*		

	%	N.	C.	--
Acide gallique	0,1	*t*		
Tannin $C^{14}H^{10}O^{4}$	1	0		
„	0,1	0		
Groupe de la pyridine et de la quinoline.				
Pyridine $C^{5}H^{5}N$	0,1	0	+	0
Acide picolique $C^{5}H^{4}N.COOH$	0,1	0	++	0
„ nicotique $C^{5}H^{4}N.COOH$	0,1	0	++	0
Quinoline $C^{9}H^{7}N$	0,1	0	*t*	0
Acide quinolique $C^{5}H^{3}N(COOH)^{2}$	0,1	0	++	0
Anthracène	0,1	0	0	0
Naphtylamine	0,1	0	0	0
Naphtaline	0,1	0	0	0
Peptone	1	+++	+++	+++
„	0,5	++	+++	++
Urine: voir la suite.				

Corps inorganiques.

Ammoniaque	1		0
„	0,5		0
„	Traces		*t*
Chlorure d'ammonium	1		++
„ „	0,5		+++
Nitrate de potassium	1		+++
„ „	0,5		+++
Nitrite de potassium	1		+++
„ „	0,5		+++
Phosphate d'ammonium	1		+++
„ „	0,5		+++
Nitrate „	1		+++
„ „	0,5		+++
Sulfate „	1		+++
„ „	0,5		+++

Le *C* des alcools monovalents n'a pas de valeur nutritive, mais le *C* des acides, tels que l'acide acétique, l'acide butyrique, l'acide propionique et l'acide stéarique, peut servir de nourriture. J'ai constaté plus d'une fois que *Trichoderma* ne consomme le *C* des acides que lorsque ces acides sont donnés sous forme de sels d'ammonium. Le *C* de l'acide valérique n'est pas absorbé, mais sous forme de sel d'ammonium l' *N* aussi bien que le *C* sont employés comme nourriture. Dans les cas où, par l'introduction du groupe NH^4, une partie du *C* de l'acide est assimilée, le développement de *Trichoderma* n'est jamais vigoureux.

Dans les cas où il a été fait usage de l'acide stéarique, le champignon croissait sur l'acide surnageant sur le liquide.

Les alcools plurivalents constituent un aliment carboné excellent. Seule l'adonite fait exception: le champignon ne s'y développe pas plus loin qu'à l'état de très léger flocon.

Quand on emploie la dulcite, la glycérine ou la sorbite, on observe une fructification abondante au bout de 15 jours, tandis qu'avec l'érythrite et la mannite il se forme d'épaisses plaques de mucus.

Je saisis cette occasion pour mentionner que la bactérie du sorbose (*Bacterium xylinum* Brown) agit bien sur la sorbite, mais non sur l'adonite.

Le *N* de la nitroglycérine n'a aucune valeur comme source de *N*. Dans une solution d'acide succinique, appartenant aux acides bibasiques, on observe une croissance. Le champignon se développe mieux dans une solution à 1 % de cet acide que dans une solution à 0,1 %. Je présume que cette circonstance est en rapport avec l'épuisement rapide de l'acide succinique dans le liquide. Ce phénomène s'observe aussi chez d'autres substances.

Les oxacides des acides gras sont de mauvais aliments carbonés. Seul l'acide malique fait exception. J'ai cru au commencement que cette circonstance devait être attribuée au groupe CH^2, mais, avec l'acide para- ou sarcolactique, qui contient ce même groupe tandis que l'acide lactique de fermentation ne le contient pas, on n'observe pas davantage de croissance.

Du tartrate d'ammonium et du citrate d'ammonium, ainsi que du valérate d'ammonium, outre l' *N*, une partie du *C* est absorbée comme nourriture. On observe la même chose avec le citrate de potassium, quand on y ajoute *N* sous une forme assimilable.

Dans tous ces cas l'absorption de *C* est cependant très restreinte. Si

nous soumettons les acides succinique, malique et tartrique à une com. paraison, nous constatons qu'ici aussi se présente une diminution dans la croissance, dans le même ordre de succession (CH^2).

Les amines acides ont une haute valeur nutritive en vertu du groupe NH^2. Le C de ces substances est absorbé à un degré bien moindre que chez d'autres, de sorte que l'addition de glucose est très avantageuse.

L'asparagine et l'acide aspartique présentent une petite différence comme sources de N. L'asparagine, avec ses deux groupes NH^2, est un peu plus avantageuse que l'acide aspartique qui n'en a qu'un. L'absorption du C de l'asparagine et de l'acide aspartique est plus forte quand on n'y ajoute pas de $(NH^4)NO^3$. On peut dire la même chose de l'alanine (voir série III).

Le C des sucres est une nourriture excellente, à une couple d'exceptions près, comme chez les alcools plurivalents. Le raffinose et le sorbose n'ont notamment aucune valeur nutritive. Par hydrolyse le raffinose fournit du *d*-fructose et du mélibiose. Le *Trichoderma*, qui croît bien dans les deux derniers sucres, semble donc ne pas être en état de scinder le raffinose.

Quand on introduit un groupe méthylique dans le glucose, on obtient les combinaisons α et β. L'α-méthylglucoside n'est hydrolisé pour les $^3/_4$ qu'après une ébullition d'une heure et demie avec 10 parties d'une solution à 5 % d'acide sulfurique; pour la combinaison β la décomposition est beaucoup plus facile [1]). En concordance avec cette action chimique on constate que *Trichoderma* peut se servir comme nourriture de la combinaison β, mais non de α. Comme le C de la combinaison α n'est pas assimilé en présence de N sous forme de $(NH^4)NO^3$, j'ai tâché d'obtenir des combinaisons avec des corps dont le C n'avait aucune valeur nutritive, mais dont l' N est consommé (urée à 5 %, acide urique, tartrate d'ammonium, oxalate d'ammonium, chlorure d'ammonium, etc.). Mais avec ces combinaisons il n'y avait pas non plus de croissance.

Pour les polyoses on observe une croissance, moyennant addition de N, avec l'amidon, l'inuline et la cellulose. Cette dernière substance n'est toutefois décomposée que très lentement.

Avec l'urée on n'observe une croissance que quand la concentration

---

[1]) Edmund von Lippmann. Die Chemie der Zuckerarten. Braunschweig 1895, 227.

est au-dessous de 0,5 %; alors *N* aussi bien que *C* sont pris comme nourriture.

Les corps du groupe de l'acide urique n'ont de valeur que par la teneur en *N*.

En général les corps aromatiques sont de mauvaises sources de *C* et *N*. De nombreuses inoculations m'ont appris qu'on ne peut attribuer quelque valeur nutritive qu'au groupe du carboxyle (acide benzoïque, acide cinnamique, acide phtalique, acide salicylique). Aucune inoculation n'a permis de conclure que du *C* est enlevé au noyau de Kékulé.

Avec le benzoate d'ammonium et le salicylate d'ammonium à l'état concentré on observe la même chose que chez l'urée.

Le *N* de l'acide picrique se comporte tout autrement que le *N* du picrate d'ammonium.

Chez l'acide gallique on n'observe qu'une trace de croissance, quand on y ajoute *N*. Pour les substances du même groupe, dont le poids moléculaire est élevé, il est important de faire attention aux atomes *C* pouvant servir de nourriture. On constate notamment qu'une partie excessivement petite seulement de la quantité employée a une valeur nutritive. Quand l'acide gallique est fortement dilué, $^1/_{16}{}^e$ seulement de son poids a quelque valeur nutritive comme *C*.

Quand on compare la valeur nutritive du *C* dans l'acide benzoïque C^6H^5COOH avec celle du *C* dans l'acide salicylique $C^6H^4OH.COOH$ et dans l'acide gallique $C^6H^2(OH^3)COOH$, on constate qu'elle diminue à mesure que le nombre des radicaux *OH* augmente.

Dans le groupe de la pyridine et de la quinoline l' *N* de l'anneau est seul consommé, notamment quand on y ajoute du *C*. Contrairement à ce qui a lieu chez les corps aromatiques, le noyau est donc décomposé tandis que le groupement *COOH* n'a aucune valeur nutritive.

Dans la solution suivante, colorée en bleu par le tournesol et infectée par *Trichoderma*, on constate au bout de quelques jours un changement de coloration.

KNO^3	1
Glucose	1
$MgSO^4$	0,050
KH^2PO^4	0,050
Eau	100.

Au bout de deux ou trois jours la liqueur devient rouge par la formation d'acide, et ce n'est que beaucoup plus tard, après deux semaines, qu'elle redevient bleue.

M. Löw [1]) rapporte que le sucre de raisin (ainsi qu'une éponge de platine) peut réduire à l'état de NH^3 l'acide des nitrates. Des expériences de contrôle, entreprises avec le liquide précédent, mais sans addition de KH^2PO^4, n'ont manifesté aucune réduction, même après plusieurs semaines. Par contre, par l'inoculation de *Trichoderma* il se produit de l'ammoniaque au bout de trois semaines.

Par l'introduction du champignon dans ce liquide, il se formait un acide au bout de quelques jours. Les champignons, avec leur paroi de cellulose, consomment plus de carbone que d'azote, ce qui prouve qu'ils n'assimilent que peu de N de KNO^3, mais beaucoup de C du glucose. Quand la réduction de KNO^3 continue, il se forme finalement de l'ammoniaque, qui réagit aussi bien sur l'acide que sur KH^2PO^4. Il en résulte un changement dans la réaction, en d'autres termes un passage de la coloration rouge en une coloration bleue.

En outre, comme le champignon assimile l' N de KNO^2 tout aussi bien que l' N de KNO^3, il n'y a pas moyen de déceler le nitrite au moyen du chlorhydrate de métaphénylènediamine. Par l'ébullition toutefois on chasse le NH^3 du contenu infecté du ballon.

Quand on introduit dans le liquide précédent, non KNO^3, mais un peu d'une solution d'ammoniaque, il se forme $K(NH^4)^2PO^4$. L' N de ce sel est pris comme nourriture. Mais si l' N est introduit dans la solution sous forme de NH^3 au lieu de KNO^3, toutefois sans addition de KH^2PO^4, le *Trichoderma* ne peut s'emparer que de traces de N de l'ammoniaque ($= NH^4OH$). L'absence d'acide phosphorique dans cette expérience n'empêchait pas le développement de *Trichoderma*. Par l'addition d'ammoniaque on constatait une trace de croissance.

Conclusions.

Il résulte des inoculations ainsi effectuées qu'il n'y a pas beaucoup à dire de la valeur nutritive d'une substance déterminée. Même chez des

---

[1]) *Berl. Ber.*, 23, 675.

groupes de corps qui, outre une analogie dans la structure, présentent aussi une certaine analogie dans leurs propriétés chimiques, on observe des écarts. Je citerai comme exemples l'acide valérique parmi les acides gras, l'adonite parmi les alcools plurivalents, l'acide malique parmi les oxacides, le sorbose et le raffinose parmi les sucres, etc. Il n'est pas possible d'expliquer ces écarts par la structure de ces corps, pas plus que par l'existence d'un atome de carbone symétrique ou asymétrique. Ni la concentration, ni la réaction n'y jouent d'ailleurs un rôle.

L' N des sels ammoniacaux des acides organiques et inorganiques a une grande valeur nutritive, et il en est de même du groupe NH^2 dans les amines acides et de l'anneau xanthique du groupe de l'urine.

Le C est enlevé à plusieurs sucres et aux polyoses. Si l'on introduit dans un acide organique le groupe NH^4, on augmente la valeur nutritive du C de cet acide.

Le C du noyau benzénique n'est pas assimilé, seul le N de la pyridine et de la quinoline est nutritif.

D'une manière générale la concentration des substances a une grande influence sur l'assimilation de C et N.

L'urine comme source de carbone et d'azote pour les champignons.

Afin de pénétrer plus avant dans la connaissance de l'action de l'urine sur les moisissures, j'ai inoculé des conidies de *Trichoderma* dans de l'urine stérilisée. On attribuait autrefois à l'urine des propriétés médicinales; cette croyance d'ailleurs n'a pas encore complètement disparu. Par l'emploi de ce liquide on prétend notamment guérir des blessures, des éruptions, des engelures etc.

On croit que des rinçages et des gargarisations à l'urine fraîche sont très efficaces dans les cas d'inflammation de la bouche ou de la gorge. Déjà du temps de Boerhaeve on employait l'urine dans de pareils cas. Actuellement de nombreuses expériences ont prouvé qu'un terrain nourricier de gélatine ou d'agar à l'urine est désavantageux pour certaines expériences avec des bactéries, bien que l'on ait constaté d'autre part

que des bactéries peuvent occasionner la transformation et la putréfaction de l'urine fraîche [1]).

Dans une étude biologique complète et surtout dans des recherches qui sont du domaine de l'agriculture, où l'on fait usage d'engrais, on doit contrôler entre autres la croissance des champignons dans des liquides contenant de l'urine, et sur des milieux nourriciers solides contenant cette substance.

Avant de chercher la cause de l'action fongicide de l'urine, j'ai examiné tout d'abord si la formation de moisissures sur l'urine est oui ou non une exception. Une autorité compétente m'a assuré que oui.

L'urine normale peut tuer les myxomycètes. Mes recherches ultérieures feront voir pour quelle raison les moisissures ne se développent pas dans l'urine. Mais je dois faire observer d'abord que dans les dépôts de l'urine on trouve assez souvent des mycélia, mal développés il est vrai, mais qui peuvent donner naissance à des champignons vigoureusement développés lorsqu'on les transporte sur un terrain préparé de gélatine au malt.

J'ai commencé par préparer six séries d'inoculations dans des ballons. La série *A* consistait en urine normale, la série *B* en urine étendue de son volume d'eau, la série *C* en urine étendue de deux fois son volume, et dans les séries *D*, *E* et *F* l'urine était étendue respectivement de 3, 4 et 5 fois son volume d'eau.

L'urine normale avait un poids spécifique de 1,018. Chaque série était composée de 4 ballons. Au n°. 1 je n'avais rien ajouté; le n°. 2 contenait du glucose (*C*) comme source de carbone; le n°. 3 $(NH^4)NO^3$ comme source d'azote; le n°. 4 contenait à la fois du carbone et de l'azote. Après stérilisation des ballons j'y introduisis *Trichoderma*. L'urine, recueillie autant que possible de façon aseptique, fut chauffée pendant 15 minutes à 100° C. dans des ballons stérilisés. Après cette opération l'urine non diluée avait une faible réaction alcaline. Le schéma ci-dessous donne le résultat des inoculations. La croissance de *Trichoderma* était très faible dans la dilution de 1 + 3, tandis que l'on constatait des traces de croissance par l'addition de glucose dans la série *B* 1 + 1. Une répétition de l'expérience conduisit au même résultat.

---

[1]) Voir p. ex. Beyerinck, Expériences relatives à l'accumulation des bactéries de l'urée. Ces *Archives*, (2), 7, 28, 1902.

	1	2	3	4
	—	*C*	*N*	*C* + *N*
A.n.	0	0	0	0
B 1 + 1	0	*t*	0	0
C 1 + 2	0	+	+	+
D 1 + 3	+	+ +	+	+ +
E 1 + 4	+	+ +	+	+ +
F 1 + 5	+	+ + +	+	+ + +

J'ai distillé ensuite 400 cm³. d'urine normale (p. s. 1,018) à l'aide d'un réfrigérant de Liebig. Le tube abducteur, muni d'une élargissement sphérique, s'élevait à 70 cm. au dessus du niveau de l'urine. Au commencement le destillat était opalescent, mais il redevenait bientôt limpide. Le poids spécifique était 1,001; la réaction fortement alcaline. Le destillat réagissait aussi sur $AgNO^3$, $BaCl^2$ et le réactif de Nessler.

Du destillat obtenu en premier lieu 10 cm³. étaient neutralisés par 4,5 cm³. d'acide sulfurique décinormal. Du destillat obtenu ensuite le même volume n'exigeait plus que 7 cm³., et enfin les dernières portions demandaient 7,5 cm³. d'acide sulfurique $\frac{1}{10}$-normal pour 10 cm³.

Dans une expérience de contrôle j'ai obtenu en tout environ 350 cm³. de destillat, que j'étendis jusqu'à 400 cm³. Quant au résidu dans le ballon il fut également ramené au volume primitif. Les deux liqueurs étaient alcalines. Le titrage eut lieu avec le tournesol comme indicateur, mais n'avait dans ce cas d'autre valeur que de permettre de suivre en

quelque sorte l'allure de la distillation. 10 cm³. du destillat, étendu jusqu'à 400 cm³., avaient besoin de 5,85 cm³. $\frac{1}{10}$ n . H^2SO^4.

Au moyen de ce liquide j'ai composé des séries comme l'indique le schéma précédent. Les résultats de ces inoculations étaient encore plus défavorables que dans le premier cas.

Le raison en devait nécessairement être cherchée dans la réaction des liquides.

L'urine est un liquide où coexistent un grand nombre de substances, bien connues pour une petite partie seulement, qui réagissent continuellement les unes sur les autres. Déjà quand on abandonne l'urine à elle-même, mais à un degré plus fort par élévation de la température, même bien au-dessous du point d'ébullition, il s'y opère des dissociations auxquelles participe en premier lieu le biphosphate de calcium bien connu.

Pour ces expériences il était donc désirable d'obtenir une urine, stérile il est vrai, mais qui n'eût pas été transformée par élévation de température. Or, le seul moyen d'y arriver était, ou bien son émission stérile dans des ballons stérilisés, ou bien la filtration par les bougies Chamberland-Pasteur.

Je réussis quelques fois à recueillir l'urine d'une façon stérile. Quand elle n'eut présenté aucun changement après une exposition de quelques jours à 24° C., je l'employai en partie telle quelle; pour une autre partie je l'étendis d'eau, et dans les deux liquides j'inoculai *Trichoderma* ainsi que la moisissure universellement répandue *Penicillium glaucum* Lk.

Le résultat de cette inoculation fut la formation d'un léger mycélium, floconneux, sphérique. Dans l'urine non diluée la croissance était la plus forte, surtout quand j'y ajoutai du glucose. Le poids spécifique de cette urine était 1,008. Quand j'eus obtenu plus tard, de la même façon, une urine avec un poids spécifique de 1,032, *Trichoderma* aussi bien que *Penicillium* y donnèrent naissance à un petit flocon. Ici aussi la croissance était favorisée par l'addition de glucose au liquide.

En ajoutant $(NH^4)NO^3$ je ne constatai d'influence dans aucun des deux cas décrits. La réaction des deux espèces d'urine était faiblement acide. Le poids spécifique élevé (1,032) devait incontestablement être attribué à l'emploi interne de solutions salines concentrées, comme les fournissent certaines eaux naturelles (Franz Joseph). La concentration

des sels normaux, dans l'urine ainsi obtenue, avait donc une influence considérable sur la croissance du champignon.

L'urine (p. s. 1,021) fut filtrée par diverses bougies et recueillie dans de larges tubes calibrés, stériles, contenant une certaine quantité d'eau stérilisée. J'ai obtenu ainsi des urines diluées où j'ai introduit *Trichoderma* et *Penicillium*. A côté de ces tubes j'en ai préparé d'autres contenant C, ou N, ou $C + N$. Dans les dilutions $1 + 1$ et plus fortes encore on constatait partout une croissance. Cependant le champignon était encore mal développé et se présentait comme un mycélium floconneux, sphéroïdal. L'addition de glucose améliorait un peu la croissance, mais pas du tout autant que je m'y attendais.

Dans une chambre humide on pouvait suivre la croissance au microscope. Je voyais les conidies former bientôt un court tube embryonnaire, mais cette croissance diminuait dans la suite. Cela prouve que la nourriture de réserve des conidies fournissait la première et la meilleure matière nutritive.

Après une exposition de 24 heures à 24° C., toutes les conidies avaient atteint un grosseur de 8 μ. Elles étaient sphéroïdales. 12 % seulement avaient formé un petit tube embryonnaire (10 μ). Au bout de 36 heures on ne constatait plus qu'un léger progrès.

Dans l'urine non-diluée, filtrée à travers une bougie, j'ai inoculé: *Trichoderma Koningi* Oud., *Penicillium glaucum* Lk., *Hormodendrum pallidum* Oud. et *Monilia humicola* Oud. Au bout d'un mois on ne voyait surnager sur le liquide que quelques ilots de *Penicillium*. Cette dernière moisissure fructifiait, mais les mycélia des quatre champignons étaient mal développés.

Dans les urines filtrées, étendues d'eau, on constatait nettement une différence dans la croissance entre les dilutions $1 + 1$ et $1 + 2$ d'une part et $1 + 3$ et les dilutions plus fortes d'autre part. Les dilutions $1 + 3$ à $1 + 10$ donnaient à peu près toutes le même degré de croissance; l'addition de glucose n'avait qu'une faible influence, celle de $(NH^4)NO^3$ n'en avait pas du tout.

On voit ainsi qu'à proprement parler les substances fongicides font défaut dans l'urine, bien qu'il s'en trouve qui contrarient la croissance.

Comme il pourrait exister dans l'urine en putréfaction ou putréfiée

des substances pouvant également empêcher la croissance, j'ai filtré par des bougies ces deux espèces d'urine et je les ai infectées au moyen de *Trichoderma* et *Penicillium*, après les avoir ajoutées, ou non, à une urine normale, également filtrée. La réduction de croissance que subissaient les champignons n'était pas plus grande que précédemment.

De l'urine fraîchement émise, recueillie autant que possible de façon stérile, fut mêlée à de la gélatine pour en faire un substratum solide, sans que la réaction fût modifiée. J'évitai un long chauffage. J'exposai les plaques ainsi obtenues dans une bruyère à l'infection par l'air, à côté de plaques au malt qui devaient servir de contrôle. Comme d'ordinaire il se développa, sur les plaques au malt, de nombreuses moisissures et espèces de levûres, mais sur les plaques à urine ne se développèrent que quelques espèces de bactéries, entre autres et surtout un *Streptococcus* jaune ($1,5 \times 1,5\ \mu$) à côté de quelques moisissures chétives, à fructification peu dense. Au bout de quelques semaines on ne constatait presque aucun progrès dans la croissance de ces dernières.

Comme je savais par la biochimie que *Trichoderma*, en présence d'urée à 5 %. n'absorbe qu'une minime quantité d'azote, et se comporte encore pis vis à vis de *C*, je crus reconnaître dans le phénomène précédent l'influence de l'urée. Quand la concentration d'urée atteint 1 %, il n'y a plus d'assimilation, ni de *N*, ni de *C*.

De l'acide urique, en toute concentration depuis 0,100 jusqu'à 0,250 %, seul l' *N* est assimilé. De ces deux substances, l'urée n'a donc de valeur, comme source de *N* et *C*, qu'au-dessous d'une teneur de 0,250 %, et l'acide urique n'a de valeur nutritive que par son *N*.

L'action paralysante de l'urée, dans une solution contenant *N* et *C* sous une forme assimilable, est prouvée par l'expérience suivante. J'ai inoculé séparément *Trichoderma*, *Penicillium*, *Monilia* et *Hormodendrum* dans la soluition suivante:

Urée	1
$(NH^4)NO^3$	1
Glucose	1
$MgSO^4$	0,050
KH^2PO^4	0,050
Eau	100.

Au bout d'un mois on ne voyait dans les ballons que des ilots de conidies. A peine pouvait-on remarquer quelque chose d'un mycélium.

Surtout *Hormodendrum* se développait mal; *Monilia* croissait un peu mieux; puis venait *Penicillium* et enfin *Trichoderma*. Cette expérience prouve à l'évidence que l'urée entrave la croissance de ces champignons.

J'ai de nouveau filtré de l'urine à travers des bougies, et je l'ai recueillie dans de larges tubes à réaction, préalablement stérilisés et contenant déjà une certaine quantité d'eau, de façon à obtenir une dilution de 1 + 1. J'ai ajouté ensuite à ces liquides, au moyen d'une pipette, de l'urée en concentration déterminée. Une concentration de 2,5 % suffisait déjà pour arrêter complètement la croissance de *Trichoderma*. Au bout de 14 jours on ne voyait ni mycélium, ni conidies. Chez *Penicillium* la croissance n'était pas sensiblement entravée avant que la concentration d'urée eût atteint 3 %. Cette teneur en urée doit encore être augmentée de la moitié de la teneur en urée de l'urine elle-même (1,6 %), puisque le liquide se composait moitié d'urine, moitié d'eau. Une expérience de contrôle, faite avec une urine contenant 1,4 % d'urée, donna dans les mêmes circonstances le même résultat.

Outre l'urée, l'urine contient encore un autre facteur qui entrave la croissance des champignons. L'urine normale, abandonnée à elle-même, entre en putréfaction et subit, sous l'influence de divers microbes, une fermentation ammoniacale dans laquelle il se forme du carbonate d'ammonium. De l'urine fut filtrée et étendue d'eau, puis mélangée de quantités déterminées de carbonate d'ammonium. Ce sel, je l'obtins de manière stérile en le râpant au couteau dans un bloc de carbonate d'ammonium, en pesant sur du papier stérilisé, et en l'introduisant immédiatement dans les tubes. J'obtins de cette façon des liquides contenant une proportion connue de ce sel, sans qu'il eût été nécessaire de chauffer.

Penicillium ne croît plus dans un liquide (p. ex. de l'urine) contenant 0,1 % de carbonate d'ammonium, il suffit même de 0,010 % pour empêcher le développement de *Trichoderma*.

Comme l'urée atteint une proportion de 1 à 2 % dans l'urine d'une personne normale, il faut pour cette raison déjà que ce liquide exerce une action paralysante sur le développement des champignons. D'ailleurs, ce n'est qu'en des concentrations bien plus faibles que dans l'urine que l'urée a quelque valeur comme source de *C* et *N*; voilà donc pourquoi les champignons n'y croissent guère. Rappelons-nous, du reste,

que par l'action des bactéries il peut encore se former des substances modifiant considérablement la réaction; nous trouvons ainsi trois raisons pour lesquelles l'urine empêche les champignons de se développer.

Cephalosporium Koningi Oud.

Cephalosporium Koningi Oud. appartient, comme *Trichoderma Koningi* Oud., aux véritables champignons de l'humus. Tout comme *Trichoderma*, on peut l'isoler de petits morceaux d'humus et de fragments foliaires. De nombreuses expériences m'ont prouvé qu'au commencement du processus d'humification *Cephalosporinm* est actif à côté de *Trichoderma*. Les champignons, dont l'activité produit le processus d'humification, s'obtiennent de la manière suivante. Des feuilles de *Quercus* qui, ainsi que je l'ai dit plus haut, se décomposent plus rapidement que les feuilles de *Fagus* et d'autres arbres, sont ramassées après un séjour d'une demi-année sur le sol et lavées dans un courant d'eau. On éloigne de cette manière tout ce qui n'est pas intimement lié au tissu foliaire. L'eau emporte les grains de sable, les radicelles, les fragments foliaires, de nombreuses bactéries etc., mais laisse les mycélia des champignons qui agissent sur et dans les feuilles. Finalement je lave les feuilles, ou les restes foliaires de quelque dimension, à l'eau stérile, et de la matière ainsi obtenue je prépare des cultures sur la gélatine au malt.

La culture.

A la température ordinaire *Cephalosporium* croît très rapidement sur la gélatine au malt. Déjà au bout de deux jours après l'inoculation on observe une petite tache circulaire, mate, qui s'étend rapidement et présente bientôt des plis radiaux et au centre des fils courts, isolés et dressés. Cet état n'a qu'une courte durée, car bientôt après se forme abondamment un duvet laineux, d'un blanc de neige, donnant à la culture toute entière l'aspect d'une demi-sphère, quelque peu déprimée

La fructification s'opère surtout sur les bords, et est accompagnée

d'un arrêt dans le développement des taches. *Cephalosporium* ne se reconnaît pas seulement à cet aspect particulier, mais encore à l'odeur caractéristique qu'il répand; une odeur qui ne rappelle toutefois pas du tout l'odeur du sol dont il a été question plus haut.

La germination des conidies a lieu de la manière suivante. La conidie sphérique, dont le diamètre atteint généralement 10 μ, se dilate dans la gélatine au malt, après une exposition de 12 heures à la température ordinaire, jusqu'à 20 μ. A ce moment on voit sortir de la conidie une portion courte, très dilatée, qui peut devenir au moins trois fois aussi grande que la conidie dilatée elle-même. Cette masse produit bientôt une quantité de tubes embryonnaires, tantôt serrés les uns contre les autres, tantôt distribués sur le bord de la masse protoplasmique mucilagineuse. Il se forme ensuite des fils mycéliens qui s'étendent en cercle et engendrent une petite tache ronde et plate, mate à la lumière incidente.

Distribution.

Je n'ai jamais observé *Cephalosporium* ni sur des feuilles vivantes, ni sur des feuilles mourantes ou récemment tombées. Ce n'est qu'après la chute des feuilles que ce champignon commence à montrer son activité. Il ressort de toutes mes observations que ce champignon aussi est un habitant spécifique du sol de nos bois, bien que la possibilité ne soit pas exclue que l'on puisse l'isoler des feuilles.

Une inoculation artificielle sur des feuilles mourantes ou mortes de *Quercus* et *Fagus* ne m'a jamais laissé voir ni croissance ni fructification; et le mycélium, reconnaissable par l'absence de septa, ne s'observait que difficilement au microscope à l'endroit infecté.

Cephalosporium est donc un champignon spécifique de l'humus, et essentiellement un habitant du sol.

Croissance sur divers milieux.

Cephalosporium se développe vigoureusement et rapidement sur une gélatine au malt additionnée de 1 % de glucose. J'ai déjà communiqué

antérieurement, à propos de *Trichoderma*, la composition de ce terrain.

Déjà dès à présent je dois faire observer que *Cephalosporium* se conduit de toute autre façon que *Trichoderma*, bien que certains terrains nourriciers conviennent aux deux organismes.

Sur des pommes de terre et sur le liquide alcalin de Koch (bouillon de viande à gélatine ou agar) il se manifeste, il est vrai, quelque croissance, mais à un degré beaucoup plus faible que sur le terrain au malt mentionné plus haut. Sur le terrain de Koch, à extrait de viande, il n'y a pas formation de duvet, mais la culture est plate, mate et ridée.

Dans un liquide à 50 p. de malt, 50 p. d'eau et 1 % de glucose on constate également une croissance au bout de deux jours, mais plus faible que dans le bouillon de viande alcalin (Löffler).

A l'abri de l'oxygène (méthode de Liborius et Buchner) *Cephalosporium* ne se développe pas. C'est donc, comme on pouvait s'y attendre, un champignon essentiellement aérobie.

Pour de plus amples détails relatifs à la croissance de ce champignon, je renvoie à l'examen physique.

Examen physique.

L'examen biochimique, que je désire subdiviser en une étude physique et une autre purement biochimique, je l'ai effectué de la même manière que pour *Trichoderma*. A cet examen physique je désire annexer l'étude de la croissance dans les sucs foliaires, dans des conditions normales. A un point de vue chimique, la composition de ces sucs est encore complètement inconnue.

Outre la méthode la plus commune de stérilisation par une haute température, j'ai eu recours ici aussi à la méthode de filtration par une bougie. Par cette opération, en effet, les sucs des feuilles mourantes ou mortes, les liquides extraits du sol, etc. changent le moins possible de composition, de sorte que les expériences sont faites dans des circonstances qui s'écartent fort peu des conditions naturelles. Il est toutefois très important de faire remarquer que par ce procédé on obtient un filtrat où toute matière corpusculaire fait défaut, de sorte qu'on exclut la production d'un enzyme par lequel le mycélium agit sur ces substances. Or, chez *Trichoderma* nous avons conclu la production d'un

pareil enzyme du fait que ce champignon peut se rendre maître et se nourrir du carbone des tissus avec lesquels il vient en contact, tandis que, quand ce contact n'existe pas, on doit ajouter une source de carbone artificielle. Chez *Cephalosporium* aussi on constate le même phénomène, bien qu'à un degré beaucoup moindre.

J'ai préparé des extraits aqueux de feuilles autumnales mourantes et de feuilles mortes de *Quercus* et *Fagus*, et je les ai stérilisés soit par élévation de température soit en filtrant à travers une bougie. Au moyen des liquides ainsi préparés, j'ai formé des séries, les unes sans addition de substances étrangères, les autres avec addition de carbone sous forme de glucose, d'azote sous forme de nitrate d'ammonium, ou encore de carbone et d'azote à la fois. Les inoculations de *Cephalosporium* m'ont appris qu'il n'y avait aucune différence à constater dans la croissance chez la série obtenue par stérilisation et celle obtenue par filtrage.

Dans des liquides ainsi obtenus, *Cephalosporium* se développe beaucoup moins bien que *Trichoderma*. Il y avait peu de différence entre les liquides préparés au moyen de feuilles de chêne fraîches ou au moyen de vieilles feuilles, mais avec des feuilles fraîches de hêtre la croissance était un peu meilleure qu'avec d'autres qui étaient restées sur le sol pendant des mois. Dans les liquides additionnés de glucose, la croissance, bien qu'elle fût loin d'être aussi forte que chez *Trichoderma*, allait mieux pourtant, mais elle allait le mieux dans la série avec $C + N$. Dans des circonstances équivalentes j'ai constaté que les feuilles de *Quercus* constituaient une meilleure nourriture que celles de *Fagus*.

J'ai fait également des expériences avec des acides humiques, en ajoutant C, N et $C + N$ à leurs solutions aqueuses. Ici aussi j'obtins comme résultat une trace de croissance par addition de C, mais plus faible que chez *Trichoderma*. J'observai du reste la même chose pour des extraits du sol sylvestre, stérilisés ou obtenus par filtration.

Quand on ajoutait aux liquides mentionnés tantôt soit C, soit N, soit $C + N$, avec 1,5 % d'agar, on ne constatait presque aucune différence après inoculation de *Cephalosporium*. Il semble donc que l'agar contrarie la croissance, puisque l'ébullition des solutions n'avait pas d'influence.

Tout comme chez *Trichoderma*, nous venons de voir à propos de *Cephalosporium* combien on doit être prudent quand on veut tirer des conséquences, relatives à la présence ou l'absence de champignons

spécifiques dans la matière à examiner, du fait qu'un terrain nourricier artificiel, se rapprochant autant que possible du terrain naturel, reste stérile après infection. De nouveau il ressort donc de ces expériences qu'il est très difficile de découvrir et d'étudier les circonstances dans lesquelles croissent des microorganismes encore inconnus, et j'ai surtout en vue ici les organismes pathogènes de l'homme [1]).

---

[1]) On suppose qu'une des maladies les plus répandues chez l'homme, le cancer, est occasionnée par un parasite, végétal ou animal. Beaucoup de savants se sont occupés, dans les dernières années, de rechercher la cause de ce mal qui fait des victimes de plus en plus nombreuses. M. Feinberg croit avoir trouvé un microorganisme animal unicellulaire dans toutes les tumeurs cancéreuses, et pense que la présence de ce microorganisme pourra conduire à une diagnose de carcinome dans des cas douteux (*Deutsch. Medicin. Wochenschr.*, 1902, p. 185). M. Adamkiewicz décrit un protozoaire, notamment une coccidie, comme cause du mal (*Berl. Klin. Woch.*, 1901, p. 622), et à peu près en même temps que lui M. Max Schüller (*Pharm. Ztg.*, 1901, p. 482) a décrit des corpuscules ronds et luisants, qu'il observait toujours dans les formations cancéreuses. Divers auteurs, comme MM. Busse, Russel, San Felice, Roncali, Plimmer, Wlaeff, Constantin, Arrou, Curtus, Rolland, Schwartz et d'autres encore, se sont également mis à la recherche des parasites du cancer. Plusieurs d'entr'eux ont également observé des corpuscules ronds dans les tumeurs et dans quelques cas ils sont parvenus à en faire des cultures pures. M. Constantin a donné de ses recherches une description très détaillée (*Bullet. des Sc. pharmac.* 1901, I, 145). Déjà antérieurement il avait introduit des champignons dans les corps d'animaux, et il était parvenu à les en isoler de nouveau. Il avait fait ces expériences avec *Aspergillus fumigatus*, *Saccharomyces neoformans* et diverses mucorinées pathogènes. M. Constantin ne réussit pas toujours à obtenir une culture du *Saccharomyces*, car plusieurs inoculations dans ses tubes restèrent stériles ou se développèrent mal. Comme les conditions nutritives de cet organisme lui étaient inconnues, il est probable que le développement de quelques-unes des cultures était purement un effet du hasard. M. Constantin lui donna provisoirement le nom de *Saccharomyces hominis*. Il lui paraît toutefois encore douteux que ce soit un Saccharomycète, puisqu'il n'a pas encore pu observer de sporulation endogène. Il y a donc tout autant de raisons pour considérer ce champignon comme une modification d'un champignon supérieur. Plusieurs champignons, des groupes les plus divers, ont en effet le pouvoir de se développer dans la forme en question. Des recherches plus récentes ont encore appris que M. San Felice parvint à produire des tumeurs cancéreuses au moyen d'un Saccharomycète qu'il avait isolé de sucs fruitiers et qu'il introduisait dans le corps de cobayes; ces tumeurs reproduisaient en masse les mêmes corpuscules. Ces formes, semblables à des levûres, avaient beaucoup d'analogie avec ces corpuscules que l'on peut isoler des tumeurs cancéreuses de l'homme.

La littérature relative à ce sujet offre de nombreux exemples de cas où le

Dans le destillat d'un extrait aqueux d'humus, qui ne répand pas l'odeur du sol, il n'y a pas de croissance par addition de C ou N, et quand on ajoute $C + N$ on n'en observe qu'une trace. Tout comme dans les cas décrits précédemment, l'extrait d'humus ne contient pas non plus de carbone ni d'azote assimilables par *Cephalosporium*.

Pour déterminer l'optimum de température, j'ai inoculé *Cephalosporium* sur de l'agar au malt (malt 50, eau 50, glucose 1, agar 1,5). Grâce à l'obligeance de M. le Prof. SALTET à Amsterdam, que je tiens à remercier encore une fois ici, j'ai pu placer des cultures par traits sur de l'agar au malt dans divers thermostats, et exposer à des températures de 7, 14, 20, 23, 25, 30 et 37° C. Je trouvai ainsi qu'à 37° il n'y avait presque pas de croissance; à 30° elle était faible; à 25° bonne, de même qu'à 23°, 20° et 14°; et à 7° elle était faible, mais meilleure qu'à 37° C. Ces observations m'apprirent en outre qu'entre 14° et 25° la croissance était très bonne, mais qu'au-dessus de 25° et au-dessous de 14° elle diminuait. En comparant entr'eux les tubes exposés entre 14° et 25° C. j'ai pu constater que l'optimum était voisin de 20° C. On voit par là qu'à des températures relativement basses *Cephalosporium* se développe mieux que *Trichoderma*. Les chiffres précédents prouvent donc qu'immédiatement après la chute des feuilles, au commencement de l'humification dans notre climat, notamment à la fin de l'automne et en hiver, *Cephalosporium* et *Trichoderma* sont actifs l'un à côté de l'autre, mais avec une intensité différente. Ainsi qu'il ressortira de l'examen chimique, tous deux consomment du glucose et empruntent de l'azote aux produits de décomposition des matières albuminoïdes. A l'approche de l'hiver et au commencement du printemps l'activité de *Cephalosporium* l'emporte donc sur celle de *Trichoderma*.

Pas plus que *Trichoderma*, *Cephalosporium* ne supporte des températures élevées pendant qu'il fructifie. Il est déjà tué par une exposition de dix minutes à une température de 50° C.

---

parasite du cancer se présente comme un organisme excessivement petit, ressemblant à un Saccharomycète. Aussi bien la raison que l'on a de croire à la nature végétale du parasite du cancer animal, que la façon défectueuse dont ce parasite se laisse cultiver artificiellement, m'ont engagé à insister ici sur la production d'un enzyme par le champignon et sur une action enzymatique du champignon sur les éléments du tissu animal. Mais il n'entrait pas dans mon sujet de faire des expériences dans ces conditions ni dans cette direction.

J'ai déterminé les limites d'acidité et d'alcalinité au moyen de liquides qui se modifiaient le moins possible par l'addition d'un acide ou d'un alcali. Aussi bien l'acide stérilisé et titré que l'alcali ne furent ajoutés qu'après refroidissement au liquide nourricier stérile et froid. Pour déterminer la limite d'acidité j'ai fait usage du liquide suivant: $(NH^4)NO^3$ 0,1, glucose 0,1, $MgSO^4$ 0,050; KH^2PO^4 0,050, eau 100. La limite d'alcalinité fut déterminée dans un liquide contenant KNO^3 0,1 etc. Il va de soi que j'ai d'abord contrôlé la valeur nutritive de ces solutions, et bien que l' N de KNO^3 ne soit pas une excellente nourriture pour *Cephalosporium*, je ne suis pas parvenu à en trouver une meilleure. Il est impossible de déterminer les limites d'acidité et d'alcalinité d'une manière très précise, puisque au bout de une à deux semaines le champignon croît encore dans des solutions acides ou alcalines plus concentrées. Les observations ont été faites au bout de 15 jours; le champignon était exposé à la température ordinaire. Par addition d'acide j'ai constaté que de 3 à 4 cm^3. $^1/_{10}$ n. H^2SO^4 sur 100 cm^3. il y a une grande différence à observer dans le développement de *Cephalosporium*, qu'avec 4 cm^3. il y a bien encore une croissance, mais qu'avec 5 % la croissance a absolument cessé. La limite d'acidité est donc située à environ 4 cm^3. $^1/_{10}$ n. H^2SO^4 sur 100.

Pour la limite d'alcalinité les nombres sont tout différents. Cette limite est voisine de 15 % $^1/_{10}$ n. KOH sur 100, ce que l'on doit toutefois interpréter en ce sens qu'il existe une grande différence de croissance entre 10 et 15 %, et que par addition de 20 % $^1/_{10}$ n. KOH il n'y a plus de croissance du tout.

Cephalosporium se comporte donc autrement que *Trichoderma*, aussi bien vis à vis de l'acide que vis à vis de l'alcali. Dans la haute teneur en alcali que *Cephalosporium* peut supporter nous trouvons d'ailleurs l'explication de sa croissance dans un bouillon de viande à gelatine alcalin de Koch. Ce n'est qu'au bout de deux semaines que ce substratum est légèrement peptonisé par *Cephalosporium*.

Cephalosporium ne fait pas cailler le lait, qui reste exempt de flocons de caséine quand la réaction est alcaline.

Examen biochimique.

Avec *Cephalosporium* j'ai fait un examen biochimique très détaillé. J'ai toutefois jugé inutile d'opérer avec des solutions d'une teneur supérieure à 0,1 %, parce que les règles générales pour la nutrition d'un champignon ont déjà été données à propos de *Trichoderma*. Chez *Cephalosporium* il me paraissait uniquement intéressant de déterminer la valeur nutritive de 0,1 % de substance. Là où je me suis écarté de cette règle, je l'ai mentionné. De même que chez *Trichoderma* j'ai fait trois séries d'épreuves pour les corps qui contiennent N et C dans leur molécule. Quand la substance contenait C, j'ai ajouté $(NH^4)NO^3$; quand elle contenait N, j'ai ajouté du glucose. Tout cela a déjà été amplement décrit à propos de la biochimie de *Trichoderma*. Avant de passer à la description, je communiquerai les résultats de quelques expériences indiquant dans quelle direction l'étude devait être entreprise.

Il était notamment de la plus haute importance de trouver une bonne source de N et une bonne source de C. Je me suis donc proposé de chercher pour le champignon des sources de N et C qui fussent, dans une certaine concentration, la meilleure nourriture. Comme sources de N j'ai examiné NH^4OH, NH^4Cl, KNO^3, KNO^2, $(NH^4)^3PO^4$, $(NH^4)NO^3$ et $(NH^4)^2SO^4$, en concentration de 0,1 %, avec addition de 0,5 % de glucose, 0,050 % KH^2PO^4 et 0,050 % $MgSO^4$. Comme résultat de l'inoculation de *Cephalosporium* j'observai que le champignon croissait le mieux dans le liquide nourricier contenant du phosphate d'ammonium. Puis vinrent, sensiblement avec le même degré de développement, NH^4Cl, $(NH^4)NO^3$ et $(NH^4)^2SO^4$, et enfin dans l'ordre décroissant, KNO^2 et KNO^3, tandis que $(NH^4)OH$ arrêtait complètement la croissance du champignon. Le nitrate de potassium comme le nitrite est donc une mauvaise nourriture à N, tandis que les sels d'ammonium en sont une excellente, sauf en présence d'une forte base, en quel cas ils ne sont pas assimilés. Dans certains cas j'ai donc dû me servir du nitrate de potassium, ainsi que je l'ai dit à propos de la détermination de la limite d'alcalinité.

Des sucres les plus usités le glucose est la meilleure source de C, tandis que le saccharose ne peut pas être employé comme tel.

J'ai composé maintenant deux séries: l'une avec 1 % de glucose et $(NH^4)NO^3$ dans des concentrations de 1, 0,5, 0,250 et 0,1 %; l'autre

avec 0,1 % de $(NH^4)NO^3$ et le glucose en concentrations de 1, 0,5, 0,250 et 0,1 %.

Après inoculation de *Cephalosporium* on ne constatait, au bout de huit jours, aucune différence dans la croissance. Au bout de ce temps les diverses quantités produisaient à peu près le même effet.

J'ai ajouté alors, aux trois séries mentionnées, du *C* sous forme de 1 % de glucose et *N* sous forme de 1 % de $(NH^4)NO^3$.

Les mêmes substances que j'ai inscrites au tableau relatif à *Trichoderma*, je les ai de nouveau examinées ici au point de vue de leur valeur nutritive, notamment en solution à 0,1 %.

Corps gras. Avec les alcools il n'y a pas de croissance. De la propylamine l' *N* seul est assimilé. Dans les acides et les aldéhydes il n'y a pas non plus de croissance. L'inoculation dans les alcools plurivalents a donné des résultats fort différents de ceux obtenus avec *Trichoderma*. Les alcools dont la valeur nutritive en *C* a été examinée sont: la glycérine, l'érythrite, l'adonite, la mannite, la sorbite et la dulcite. Comme source additionnelle de *N* j'ai employé $(NH^4)NO^3$ et dans une autre série l'excellent $(NH^4)^3PO^4$, avec la quantité de KH^2PO^4 et $MgSO^4$ déjà maintes fois mentionnée. Comme résultat de l'inoculation j'observai que *Cephalosporium* ne parvient à assimiler le *C* d'aucun de ces alcools plurivalents. Dans la glycérine et la sorbite je ne constatai que des traces de croissance; une grande différence, comme on voit, avec *Trichoderma*. Quand on poursuit la série donnée à propos de *Trichoderma*, on ne trouve pas de croissance dans l'acide oxalique, mais un bon développement dans l'oxalate d'ammonium additionné de glucose; il en est de même pour l'acide succinique et le succinate d'ammonium; dans les deux acides lactiques pas de croissance; par contre, développement dans le lactate d'ammonium avec addition de glucose. Avec les acides malique, tartrique et citrique, même étendus, pas de croissance; mais une croissance, au contraire, dans les sels ammoniacaux avec glucose.

Quand on examine les amines acides de la série grasse: le glycocolle, l'asparagine, l'acide aspartique, l'alanine, la leucine, auxquels j'ajouterai la tyrosine comme dérivé de la série aromatique, on trouve que ces corps ont une valeur nutritive tant par leur *C* que par leur *N*. La valeur comme source de *N* est toutefois considérablement augmentée quand on y ajoute du glucose.

L'acide hippurique, comme le benzoylglycocolle, n'ont de valeur que comme source de N.

Chez les sucres, comme chez les alcools plurivalents, nous trouvons de grandes différences avec *Trichoderma*. J'ai examiné la valeur en C des sucres suivants: arabinose, xylose, glucose, saccharose, fructose, maltose, lactose, raffinose, mélibiose et sorbose, notamment en deux séries. A la première série j'ai ajouté $(NH^4)NO^3$, à la seconde $(NH^4)^3PO^4$ comme source d'azote. De ces sucres, seuls le glucose et le fructose avaient quelque valeur par leur carbone. *Cephalosporium* s'y développait vigoureusement. Dans l'arabinose et le maltose je n'observai que des traces de croissance, et tous les autres sucres étaient sans valeur comme source de carbone. Les seuls sucres qu'il soit possible d'employer sont donc le glucose et le fructose, c. à d. les produits de l'hydrolyse du saccharose.

Parmi les hydrocarbures, l'amidon et l'inuline sont une très mauvaise nourriture; la cellulose vaut beaucoup mieux.

L'acide cyanhydrique n'a de valeur que comme source de N, notamment quand on y ajoute du glucose comme source de C. Remarquons toutefois que le liquide ne peut contenir que des traces de cet acide.

De l'urée l'N est assimilé, mais seulement par addition de C sous forme de glucose. L'N de la créatine, que l'on doit considérer comme un dérivé carbonique, tout comme l'urée, vaut beaucoup moins.

L'acide urique n'a de valeur par sa teneur en N que si l'on y ajoute du glucose, tandis que l'acide parabanique n'a aucune valeur, ni par son N ni par son C.

On voit ainsi que, dans les cas que nous venons de considérer, la valeur nutritive de l'azote est souvent augmentée par la présence d'une source de carbone, facilement assimilable, telle que le glucose.

Corps aromatiques. Parmi les corps aromatiques que nous avons nommés plus haut il y en a plusieurs qui n'ont pas la moindre valeur nutritive pour *Cephalosporium*; d'autres ont quelque valeur, soit par leur teneur en C, soit par leur N.

Les hydrocarbures: benzène et xylène, la saligénine parmi les alcools, le nitrobenzène, l'aniline, l'acide benzoïque, l'acide cinnamique, la résorcine et l'hydroquinone, l'acide pyrogallique et la phloroglucine, la métaphénylènediamine, l'acide phtalique et la phénolphtaléine, l'acide picrique, l'acide salicylique en solution très diluée (voir plus haut),

l'acide gallique et le tannin sont autant de substances qui n'ont pour *Cephalosporium* aucune valeur nutritive, ni par leur N, ni par leur C.

Les sels ammoniacaux des acides benzoïque, picrique et salicylique, qui pouvaient servir de nourriture azotée pour *Trichoderma*, ne peuvent servir comme tels pour *Cephalosporium*. Voilà donc encore une fois de grandes différences avec *Trichoderma*.

Les substances contenant le noyau benzénique sont donc de très mauvaises sources de N et C, même dans ces chaînons latéraux qui avaient quelque valeur pour *Trichoderma*.

Il en est autrement des dérivés de la pyridine. Par leur teneur en N ils constituent pour *Cephalosporium* une nourriture azotée meilleure même que pour *Trichoderma*.

La pyridine, l'acide nicotique, la quinoline et l'acide quinolique sont de bonnes sources de N, tandis que comme sources de C leur valeur est moindre. Aussi, quand on y ajoute du glucose comme source de C, leur valeur en N augmente-t-elle.

De l'acide picolique, l'isomère de l'acide nicotique, ni le C ni l'N ne sont assimilés; même l'addition de $(NH^4)NO^3$ ou $(NH^4)^3PO^4$ comme source de N, et de glucose comme source de C dans l'autre cas, n'a pas la moindre influence.

L'introduction du carboxyle dans la pyridine, notamment suivant la structure α, telle qu'elle existe dans l'acide picolique, donne à la substance une structure telle, que *Cephalosporium* ne décompose pas la soudure α, mais bien la structure β de l'acide nicotique. On voit par là que les deux acides isomères nicotique et picolique se laissent distinguer par voie biochimique.

D'ailleurs, comme l'acide quinolique $C^5H^3N(COOH)^2$ perd CO^2 sous l'action de la chaleur, et passe aisément par là dans la structure β de l'acide nicotique: C^5H^4NCOOH, nous retrouvons ici encore une relation entre la valeur nutritive des deux corps.

Chez la peptone on observe la même chose qu'avec *Trichoderma*. L'addition de C sous forme de glucose augmente considérablement la valeur en azote.

Quelques remarques encore pour finir. Le grand danger qu'il y a à constituer un terrain nourricier, sans connaissance préalable des conditions vitales du champignon ou du microorganisme en général, est bien prouvé par tout ce que nous venons de dire. En général on tient

les sucres et la glycérine pour une bonne source de carbone et les nitrates pour une bonne nourriture azotée. Or, nous venons de constater que cette conviction est mal fondée. Aussi, quand j'ai voulu m'assurer pour la première fois si la solution suivante:

Glycérine.....	1
KNO^3.....	0,5
$MgSO^4$.....	0,050
KH^2PO^4.....	0,050
Eau.....	100

constituait une bonne nourriture pour *Cephalosporium*, j'ai reconnu que le champignon ne s'y développait pas du tout.

Je n'ai donc pas pu me servir de cette solution pour déterminer les limites d'acidité et d'alcalinité. J'ai néanmoins dû faire quelques fois usage de KNO^3, parce que les sels ammoniacaux, qui étaient une bien meilleure nourriture, auraient été décomposés par l'alcali. Pour cette raison j'ai combiné le nitrate avec le glucose, parce que *Cephalosporium* est très exigeant au point de vue de *N*. Je devais d'ailleurs tenir compte aussi de la structure des corps: on sait p. ex. que les produits de décomposition des matières albuminoïdes changent de composition en présence d'un alcali. Même l'urée, une bonne source de *N* en solution diluée, était inutilisable quand il y avait un alcali en présence.

Conclusions.

Cephalosporium ne se nourrit que du *C* et de l'*N* qu'il trouve dans les produits de décomposition des matières albuminoïdes, l'acide aspartique, l'alanine, le glycocolle, la leucine, la tyrosine et l'asparagine. Par la présence de glucose l'*N* de ces substances acquiert une haute valeur nutritive. C'est probablement pour cette raison que l'on rencontre *Cephalosporium* sur et dans les feuilles de *Quercus* et *Fagus*, peu de temps après leur chute, avant la consommation complète du contenu cellulaire.

Par leur teneur en *N* les sels ammoniacaux des acides gras et inorganiques constituent une bonne nourriture. Les amines acides de la série grasse sont également de bonnes sources d'azote et leur *C* aussi

est souvent assimilé. Ici aussi d'ailleurs la valeur de *N* augmente considérablement par l'addition de glucose.

Les alcools plurivalents, comme les sucres, ne valent rien comme sources de *C*. Seuls le glucose et le fructose font exception.

Les corps de la série aromatique, avec noyau benzénique, sont mauvais comme sources de *C* et *N*, tandis que les combinaisons hétérocycliques de la pyridine ont une haute valeur nutritive par leur *N*, mais une valeur moindre par leur *C*.

Enfin les acides humiques et les extraits aqueux d'humus constituent pour *Cephalosporium* une mauvaise nourriture, tant au point de vue du *C* qu'au point de vue de l'*N*.

Résumé.

1. Pour le processus d'humification les *Hyphomycètes* sont probablement beaucoup plus importants que les bactéries.

2. La transformation des feuilles dans l'humus s'opère probablement sous l'influence de champignons spécifiques.

3. Pendant la vie des feuilles et même après leur chute il se développe une flore variable de champignons. Cette flore est tellement caractéristique qu'elle donne des renseignements sur l'âge de la feuille mourante ou morte.

4. Peu après la chute des feuilles *Trichoderma Koningi* Oud. fructifie sur les feuilles et passe ensuite dans la forme végétative durable.

5. *Trichoderma Koningi* Oud. est actif durant tout le processus d'humification.

6. En tous temps *Trichoderma Koningi* Oud. peut être isolé de l'air et du sol des bois.

7. La mouche ordinaire, *Musca domestica*, et une mite, *Tyroglyphus*

longior, contribuent fortement à la propagation des levûres et des champignons.

8. Dans les nids des chenilles de *Porthesia chrysorrhoea* on trouve régulièrement *Coremium necans* Oud. Pendant sa fructification ce champignon détruit les chenilles.

9. Dans la recherche des microorganismes ou champignons spécifiques suivant la méthode ordinaire, notamment en rendant les conditions nutritives autant que possible semblables aux conditions naturelles, on doit surtout faire attention à la production d'un enzyme et à son action sur la matière solide.

10. Les phénomènes chimiques qui se produisent pendant la vie de *Trichoderma Koningi* Oud. ont clairement prouvé que cet organisme ne peut assimiler le carbone des tissus des feuilles et des rameaux que quand le mycélium est intimement lié à ces tissus.

11. D'après la richesse de la flore cryptogamique sur les feuilles de *Quercus* et la pauvreté de cette même flore sur les feuilles de *Fagus* et les aiguilles de *Pinus*, il faut que les feuilles du premier arbre se décomposent plus rapidement que celles de *Fagus* et plus rapidement aussi que les aiguilles de *Pinus*.

12. Les champignons spécifiques de l'humus trouvent, dans les feuilles mourantes et mortes de *Quercus*, une meilleure nourriture que dans les feuilles de *Fagus* ou dans les aiguilles de *Pinus*.

13. Dans les acides humiques seul l'azote est assimilable par *Trichoderma Koningi* Oud.

14. L'odeur du sol n'est pas produite par un seul, mais par plusieurs champignons.

15. Les substances humiques volatiles ne présentent à *Trichoderma Koningi* Oud. que de l'azote assimilable.

16. Le processus d'humification pourra être expliqué par l'étude des

phénomènes chimiques qui se produisent pendant la vie de plus d'un champignon.

17. Les rayons chimiques visibles favorisent la fructification de *Trichoderma Koningi* Oud. et de *Cephalosporium Koningi* Oud.

18. La valeur nutritive d'une substance dépend à un haut degré de sa concentration.

19. Avant que l'on puisse tirer des conclusions relativement à la valeur nutritive d'une substance, il faut qu'on l'ait examinée sous de très faibles concentrations.

20. Ni les groupes chimiques, ni la structure d'une substance, ne nous permettent de rien prédire au sujet de la valeur nutritive du carbone et de l'azote présents dans la molécule.

21. L'examen biochimique de *Trichoderma Koningi* Oud. a appris qu'il existe des champignons capables de se nourrir de carbone, enlevé à des substances auxquelles on attribue des propriétés bactéricides ou fongicides; du moins quand le degré de concentration de ces substances ne dépasse pas une certaine limite.

22. L'urine n'a pas de propriétés „*fongicides*" dans un sens absolu, mais elle contrarie le développement des champignons.

23. Dans l'urine fraîche c'est l'urée qui empêche la croissance des champignons. La cause de cette action doit être cherchée dans le degré de concentration de la substance.

24. Par le développement de bactéries il se forme dans l'urine du carbonate d'ammonium, qui contrarie la croissance de *Penicillium glaucum* Lk. déjà en concentration de 0,1 %.

25. *Cephalosporium Koningi* Oud. peut être isolé des feuilles récemment tombées.

26. *Cephalosporium Koningi* Oud. ne peut assimiler le carbone et

l'azote ni des acides humiques, ni de l'eau des couches humeuses de nos bois.

27. Pour *Cephalosporium Koningi* Oud. l'optimum de température est beaucoup plus bas que pour *Trichoderma Koningi* Oud. Cela explique l'augmentation de l'activité vitale de *Cephalosporium* au printemps et en automne.

28. Les alcools plurivalents et les sucres ne sont pas nécessairement de bonnes sources de carbone pour les champignons.

29. *Cephalosporium Koningi* Oud. tire l'azote dont il a besoin des produits de décomposition des matières albuminoïdes et des sels ammoniacaux des acides inorganiques, ainsi que des sels ammoniacaux des acides gras.

30. *Cephalosporium Koningi* Oud. secrète probablement un enzyme cytatique, qui le met en état de se rendre maître du carbone.

31. Les corps aromatiques ne constituent qu'une mauvaise source d'azote et de carbone pour *Cephalosporium Koningi* Oud.; par contre la pyridine et ses dérivés sont généralement une bonne nourriture azotée.

32. Dans certains cas la biologie nous apprend quelque chose au sujet des isomères.

Bussum, oct. 1902.

LES ÉQUATIONS DES NOUVELLES COPIES DU MÈTRE DES ARCHIVES.

Conclusion

PAR

J. BOSSCHA.

Depuis la publication du Mémoire précédent [1]) a paru, en 1894, dans le Tome X des *Travaux et Mémoires du Comité International des Poids et Mesures*, le Rapport officiel de la Commission mixte, concernant les observations qui, en 1889, avaient déterminé la *Conférence générale des Poids et Mesures* à fixer à 6μ la différence de longueur du Mètre des Archives avec le mètre transitoire I_2, à déclarer le mètre N°. 6, qui présentait cette même différence avec I_2, une copie exacte du Prototype

---

[1]) Voir ces *Archives*, Série I, Tome XXV, p. 165. La publication de la collection de mes ouvrages („*Verspreide Geschriften*", Leiden, A. W. Sythoff), entreprise par mes amis, m'ayant donné lieu à une révision de mes articles sur les travaux de la Commission internationale du mètre et sur ceux de la Commission néerlandaise, m'a laissé l'impression qu'ils demandaient une conclusion. Le débat scientifique, engagé dans mon Mémoire: „Les équations des nouvelles Copies du Mètre des Archives", sur la question de savoir lequel des deux étalons, celui du Comité international des poids et mesures ou celui de la Commission néerlandaise, différant entre eux de près de 3 microns, doit être reconnu comme exact, est resté en suspens. Dans le but de le terminer j'ai écrit les pages suivantes, insérées dans les „*Verspreide Geschriften*" à la suite de mon mémoire cité. Pour ce dernier, les éditeurs avaient choisi la rédaction plus étendue qui a été publiée dans les *Annales de l'Ecole Polytechnique de Delft*, Tome VII, pp. 51—125, dont le format in-4° avait permis de donner tous les détails de mes calculs et de mes nouvelles comparaisons. J'y avais ajouté quelques nouvelles remarques auxquelles il est renvoyé dans ma „Conclusion". Pour les lecteurs de ces „*Archives*" j'ai, dans les pages qui suivent, reproduit en notes, ce qui est nécessaire pour l'intelligence de ces renvois.

du Système Métrique et à le sanctionner comme nouveau mètre international.

Les mesures, qui seules peuvent légitimer au point de vue scientifique ces conclusions, n'ont donc été rendues accessibles au public que plus de quatre ans après l'acte solennel de 1889; la grande majorité des membres présents à la Conférence n'avait pas eu l'occasion de les consulter, lorsqu'ils eurent à prononcer un jugement sur le résultat principal de près de vingt années de travail international.

Le premier fait, relaté dans le Rapport, est bien propre à faire ressortir l'inconvénient d'une décision aussi prématurée: une nouvelle révision des données numériques avait fait découvrir trois erreurs de copie et une dizaine de fautes de calcul, qui avaient échappé aux précédentes révisions. Les corrections nécessaires, qui ont fait monter de $6^{\mu},13$ à $6^{\mu},21$ la valeur de $I_2 - A$ et de 0,382 à 0,387 le coefficient de température, n'ont cependant rien changé au résultat adopté. On a crû pouvoir négliger les $0^{\mu},21$ aussi bien que les $0^{\mu},13$, de sorte que l'équation finale est restée, comme auparavant,

$$(I_2 - A)_0 = 6^{\mu}.$$

Elles modifient dans le sens contraire le résultat du calcul plus rationnel et plus exact, que j'ai développé dans mon Mémoire. Mon défunt ami le Professeur Ch. M. Schols, qui, en contrôlant mes calculs, avait pris un vif intérêt dans la question, s'est donné la peine de reprendre *ab ovo* tous mes calculs en se basant exclusivement sur les chiffres définitifs du nouveau Rapport officiel. Au lieu des valeurs

$$(I_2 - A)_0 = 4^{\mu},19, \quad \frac{d(I_2 - A)}{dt} = -0,243,$$

de mon Mémoire, les nouveaux chiffres lui ont donné:

$$(I_2 - A)_0 = 4^{\mu},00, \quad \frac{d(I_2 - A)}{dt} = -0,233.$$

L'erreur probable dans la première de ces deux valeurs reste, comme auparavant $\pm\, 0^{\mu},46$.

Le Rapport définitif, tout en mentionnant scrupuleusement les petites erreurs, qui n'ont eu qu'une faible influence sur le résultat d'un Rapport antérieur, ne tient aucun compte des observations que j'avais

présentées dans mon Mémoire et qui conduisent à diminuer de plus de deux microns le résultat numérique du calcul de la Commission mixte. Il ne mentionne non plus les raisons qui rendent très probable que cette valeur considérablement abaissée est encore trop élevée. On s'est abstenu de laisser supposer que la conclusion sanctionnée par la Conférence de 1889 ait été l'objet d'une critique.

Toutefois, malgré l'intention évidente de la laisser ignorer, il semble que l'on a éprouvé le besoin d'atténuer les doutes, qui pourraient rester sur la solidité du travail, qui fut l'objet principal de la Commission internationale du mètre et du Comité international des Poids et Mesures. On rencontre, en effet, soit dans le Rapport même, soit dans les Annexes ou les Notes, quelques considérations qui tendraient à infirmer mes critiques. Le silence, gardé au sujet de ces dernières, permet d'affirmer sans preuves des thèses déjà contestées ou prouvées erronées par l'expérience, et de passer des objections à l'égard desquelles le doute n'est pas possible.

C'est ainsi que l'insuffisance de l'abaissement de température que j'avais relevée dans les mesures de la Commission mixte se trouve motivée (p. 33, dans la note) par cette considération, que *les comparaisons à température ambiante assurent un régime permanent de température, que le refroidissement artificiel ne pouvait guère donner.* On en conclurait que la Commission néerlandaise a eu tort d'employer les appareils frigorifiques installés à grands frais par la Section française, et s'est exposée ainsi à des causes d'erreur que la Commission mixte a évitées en laissant ces appareils hors de service. Il me semble que, si tel a été le motif de se contenter de comparaisons faites à 17°,8, 15°, 10°,1 et 4°,7 pour obtenir l'équation à zéro, il eût été juste d'ajouter que le motif s'est trouvé mal fondé, parce que l'expérience a montré le contraire de ce qu'il suppose. Voici, en réalité, les variations de température ΔT, observées d'un côté pendant les cinq comparaisons faites à la température moyenne de 4°,665 par la Commission mixte, d'autre côté pendant les dix comparaisons faites par la Commission néerlandaise à la température moyenne de 0°,09. J'y ai ajouté les variations ΔL correspondantes de la longueur des mètres.

A. *Commission mixte.*

$T = 4°665.$

ΔT		ΔL	
I_2	A	I_2	A
0°,390	0,330	3μ,37	2μ,92
0 ,270	0,200	2 ,33	1 ,77
0 ,290	0,230	2 ,50	2 ,04
0 ,270	0,230	2 ,33	2 ,04
0 ,120	0,050	1 ,04	0 ,44
0 ,268	0,208	2 ,31	1 ,84

B. *Commission néerlandaise.*

$T = 0°,09.$

ΔT		ΔL	
X	A	X	A
0,080	0,085	0μ, 69	0, 75
0,040	0,050	0 , 34	0, 44
0,115	0,090	0 , 99	0, 80
0,070	0,080	0 , 60	0, 71
0,100	0,090	0 , 86	0, 80
0,070	0,070	0 , 60	0, 62
0,070	0,070	0 , 60	0, 62
0,060	0,060	0 , 52	0, 53
0,040	0,000	0 , 34	0, 00
0,080	0,110	0 , 69	0, 97
0,073	0,070	0 , 623	0, 624

Il résulte de ces chiffres que l'instabilité de la température pendant les comparaisons de la Commission mixte, faites à la température ambiante de 4°,665, a été trois fois plus prononcée, que celle qui s'est présentée dans les comparaisons à la température artificiellement abaissée à zéro, faites par la Commission néerlandaise. Le régime de température soi-disant permanent de la Commission mixte a eu pour effet de faire croître pendant une comparaison, sous les yeux de l'observateur, la longueur des mètres en moyenne de 2μ,31 et 1μ,84, une fois même de 3μ,37.

Dans mon Mémoire j'ai remarqué que les deux mètres comparés se trouvent placés dans des conditions très inégales par rapport à la rapidité, avec laquelle ils peuvent suivre les variations de température de l'air ambiant. Cet inconvénient, qui provient des formes inégales des deux mètres, est la principale raison qui rend une variation de température dans le cours d'une comparaison préjudiciable à la précision. Aussi, les différences accusées par les thermomètres des deux étalons ont elles été $4^1/_2$ fois plus considérables dans les comparaisons citées de la Commission mixte que dans celles de la Commission néerlandaise, savoir: $0^\circ,060$ pour les premières, 0,013 pour les dernières. Dans la dernière des 5 comparaisons citées de la Commission mixte la température a été tellement instable que la différence entre les températures de deux mètres a changé de signe, savoir de $-0^\circ,03$ à $+0^\circ,04$.

Des 59 comparaisons que la Commission mixte a pu exécuter on en a rejeté 24, c'est-à-dire toute la première Série. Pour motiver cette étrange manière de traiter les observations, le Rapport du Comité présente trois considérations, savoir:

1. Après la première Série on a retourné sens dessus-dessous le Mètre des Archives, de manière que sa surface la moins polie était tournée en dessus, ce qui, d'après le Rapport, a dû causer une variation dans la longueur apparente.

2. La première Série n'est pas en accord avec les Séries suivantes; elle fournit pour $I_2 - A$ une valeur plus grande que les Séries II et III, tandis que la température plus basse de ces dernières devait produire le résultat inverse. On ajoute que *cet écart saute aux yeux.*

3. Les mesures de la première Série montrent entre elle des écarts plus grands que ceux des autres Séries.

Ces trois arguments ne se sont présentés qu'après que l'on eut calculé le résultat de l'ensemble des 59 comparaisons [1]).

---

[1]) Dans les communications épistolaires de M. H. Tresca à M. Oudemans et à moi, sur les opérations de la Commission mixte, il n'a jamais été question avant l'intervention du Comité international d'exclure la première Série de 24 comparaisons. D'autre part, selon une lettre du 14 avril 1882, la Série V ne consistait que de 2 comparaisons et c'est aussi comme telle qu'elle a été comprise dans les premiers calculs de M. Cornu. Les Rapports, tant celui de 1889 que celui de 1894, en donnent 6. L'adjonction des comparaisons faites les 18, 20, 21 et 22 février, à peu près à la même température que celle des deux premières, est probablement la suite de ce qu'on s'était proposé (Rapport, page 33) „de poursuivre les

Quant au premier, il conduirait à conclure que les opérations de la Commission mixte ont complètement manqué leur but. En effet, il est bien connu que le Mètre des Archives a toujours été employé dans la position où la face la mieux polie est tournée en haut. Si donc, par un effet de flexion ou quelque autre cause, le retournement altère sa longueur apparente, la Commission mixte se serait placée, en effectuant les Séries II, III, IV et V, dans des conditions telles, que la longueur apparente du Mètre des Archives n'est plus comparable à celle que ce mètre a présentée dans toutes les expériences où il a servi. Or, le but principal de la Commission internationale du Mètre était de reporter sur un nouveau mètre international, aussi exactement que possible, la longueur du Prototype du Système Métrique, telle qu'elle avait été fixée par les fondateurs de ce système et employée dans la suite.

Heureusement l'expérience a montré que l'argument est dénué de fondement. J'ai fait voir dans mon Mémoire, en comparant les mesures à température ambiante de la Commission néerlandaise avec celles de la Commission mixte, faites à Mètre retourné, que la différence n'est pas appréciable parce qu'elle n'excède pas les erreurs inévitables des mesures. Les mesures de la Commission mixte, comparées entre elles, conduisent encore à la même conclusion. Le nouveau calcul de Schols donne:

Série I	18°,45	$I_2 - A = + 0^{\mu},10$
Série II	17 ,82	$I_2 - A = - 0\ ,37$
	18 ,135	$- 0\ ,135$

En réduisant à la température moyenne 18°,135, au moyen du coefficient — 0,233, on obtient:

comparaisons d'une même série, jusqu'à ce que l'erreur probable du résultat moyen eût atteint une valeur donnée, toujours à peu près la même et égale à celle du résultat de la Série I." Ce singulier système, par lequel l'observateur intervient en quelque sorte dans la direction des lois du hasard, me semble particulièrement dangereux, lorsqu'on se permet de plus de répéter une comparaison dans les mêmes conditions quant à ce qui regarde la cause principale d'erreurs, comme on l'a fait dans la Série IV à basse température, où, dans la comparaison 52 on a conservé la mise au point de la comparaison 51. Il est clair que, en opérant de cette manière, on ne peut plus, à la rigueur, appliquer les lois des erreurs accidentelles.

Série I, position normale $I_2 - A = + 0\mu,17$
Série II, position renversée $I_2 - A = - 0\ ,44$.

Les écarts de la moyenne sont $\pm 0\mu,30$, c'est-à-dire à peu près la fraction, négligée par la Commission mixte pour arrondir à 6μ, la valeur de $6\mu,21$ qu'elle avait déduite des 35 comparaisons. Même ils n'atteignent que la moitié de l'écart constant de $0\mu,61$ que nous avons reconnu entre les valeurs que MM. Benoit et Guillaume ont trouvées, chacun de son côté, pour la différence de longueur entre le mètre transitoire I_2 et le nouveau mètre international n°. 6 [1]).

Quant à la troisième considération, les chiffres, calculés dernièrement par Schols, donnent pour l'erreur moyenne d'une comparaison dans les cinq séries:

1,74 0,81 1,18 0,86 et 0,97,

au lieu de ceux de la commission mixte

1,71 0,56 1,06 0,59 et 0,47.

---

[1]) Dans l'édition des *Annales de l'Ecole Polytechnique de Delft*, Tome VII, j'avais introduit les détails de mes comparaisons du mètre n°. 23 (alliage de la Section française) avec le n°. 20 (alliage soi-disant pur du Comité international). Le n°. 23 portait les traits fins adoptés par la section française, le n°. 20 était muni des traits plus gros, exigés par le Comité. J'avais donc l'occasion de déterminer la précision relative des pointés sur ces deux sortes de traits. Mes pointés sur le trait fin du n°. 23 me donnèrent pour l'erreur moyenne $\pm 0\mu,158$, valeur comprise entre celles $\pm 0\mu,168$ et $\pm 0\mu,123$ que j'avais obtenues en 1879 et 1880 sur les traits fins des mètres nos. 19, 23 et 27. Pour le trait gros du n°. 20 j'obtins $\pm 0\mu,265$. Les pointés de la Commission mixte sur le trait gros du mètre I_2 accusent une erreur moyenne de $\pm 0\mu,202$ c'est à dire du même ordre de grandeur. Le trait gros paraît donc décidément inférieur à celui adopté par la section française. A propos de cette question j'ai ajouté dans les „*Verspreide Geschriften*" qu'il y a même lieu de craindre que les tracés adoptés par le Comité international peuvent causer des différences constantes entre les pointés de divers observateurs. En effet, si l'on compare les 40 valeurs de la différence des longueurs des mètres I_2 et n°. 26 obtenues par MM. Benoit et Guillaume à des températures différentes, mais à très peu près identiques pour les deux observateurs, dans leurs expériences soignées sur la dilatation relative de ces mètres, on constate que, à une seule exception près, les différences de longueur observées par M. Benoit sont constamment en excès sur celles de M. Guillaume. La moyenne des 40 écarts est $+ 0\mu,61 \pm 0\mu,06$. Ce fait inattendu semble indiquer que, au moins dans un des mètres (le mètre international ou le mètre transitoire), les gros traits du Comité ont pu causer une incertitude de plus d'un demi-micron dans l'évaluation de sa longueur.

Eu égard aux nombres de comparaisons, savoir 24, 12, 12, 5 et 6, on devrait attribuer, aux résultats moyens des séries, des erreurs moyennes, dont les carrés sont:

0,127 0,055 0,115 0,150 et 0,157.

D'après ces chiffres les poids relatifs seraient:

7,89 18,12 8,67 6,66 et 6,37.

La Commission mixte attribue aux résultats des Séries II, III, IV et V le même poids = 1 et écarte la première Série parce qu'elle présenterait une erreur moyenne trop grande.

Pour autant que le système suivi par la Commission mixte [1]) peut encore permettre d'attribuer aux erreurs moyennes quelque signification, l'argument devrait conduire non pas à exclure la Série I, mais à lui attribuer au moins le même poids = 1 des suivantes.

Dans le Rapport officiel on a, pour déduire le résultat de chaque comparaison, maintenu le calcul qui suppose dans la distance des microscopes une variation avec le temps, exprimée par la formule $a + bt + ct^2$, quoique dans mon Mémoire j'aie démontré au moyen d'une analyse de 29 comparaisons, chacune de 7 mesures, que les valeurs du coefficient c sont insensibles. Dans la note de la page 21 du Rapport on reconnaît que ces variations suivent une fonction presque linéaire, mais le calcul que l'on a appliqué malgré cette remarque, est présenté, page 19, comme offrant l'avantage de réduire le résultat à l'époque moyenne de la comparaison. Il est clair que cet avantage pourrait être obtenu aussi bien avec la formule plus simple $a + bt$. Mais bien loin d'offrir un avantage, la réduction à l'époque moyenne est justement ce qui constitue un défaut du calcul, parce que le réglage de la mise au point, obtenu au commencement de la série, peut avoir varié sensiblement dans le cours d'une comparaison, principalement par l'effet de la dilatation des microscopes. Il faut donc réduire à l'époque la plus rapprochée de la mise du point.

L'élévation de la température des microscopes, plus exposés à l'air ambiant, doit être plus rapide que celle des thermomètres couchés sur les mètres. C'est, d'ailleurs, ce qu'attestent les expériences de la Commission néerlandaise, dans lesquelles le thermomètre enrégistreur de

[1]) Voir la note de la page 112.

Redier, dont le tube se trouvait installé parallèlement entre ceux des microscopes, montait dix fois plus vite que les thermomètres des étalons, savoir en dix minutes 0°,10 à 0°,14 contre 0°,012.

Dans le Rapport aucune raison n'est donnée de l'omission de cette réduction. Il en est de même d'une autre, celle qui est nécessaire lorsque les mètres comparés se sont trouvés à des températures différentes. Il est complètement inexplicable comment on a pu négliger une réduction, reposant sur des considérations les plus élémentaires. On a noté les températures des deux mètres, on a constaté qu'elles étaient inégales, mais on n'y a eu aucun égard. Les corrections qui en résultent ont eu pour valeur dans les cinq séries consécutives, en microns

— 0,05, — 0,01, — 0,11, — 0,57, — 0,15.

Quant à la grandeur de ces corrections il importe de remarquer que l'abaissement considérable de plus de deux microns, que nos calculs produisent dans le résultat final de la Commission mixte, provient de l'accumulation de plusieurs corrections qui, chacune en soi peu considérable, par un hasard très marqué, tombent presque toutes dans le même sens, tandis que par un autre hasard, non moins marqué, elles sont généralement les plus fortes pour la Série IV qui a la plus grande influence sur le résultat final [1]). Si donc, laissant de côté quelques unes de ces corrections, on discute, une à une, les autres, il n'est pas difficile de donner l'impression que la critique qui s'appesantirait sur des quantités tellement faibles est d'une minutie exagérée. Cette remarque s'applique encore à ce qui est dit dans le Rapport sur la correction résultant d'une mise au point défectueuse sur le Mètre des Archives. J'avais dit que la manière de calculer cette correction avait été jusqu'à un certain point arbitraire. C'est probablement en rapport avec cette remarque que, dans l'Annexe du Rapport, on s'est donné la peine de

---

[1]) D'après les dernières données, les corrections à appliquer aux résultats de la Conmission seraient:

	Equation brute.	Mise au point.	Différence de température.	Somme.
Série II	+ 0,04	+ 0,13	— 0,01	+ 0,16
„ III	+ 0,04	— 0,14	— 0,11	— 0,21
„ IV	— 0,13	— 0,38	— 0,57	— 1,08
„ V	— 0,35	— 0,24	— 0,15	— 0,74.

calculer les corrections de trois manières différentes, en s'astreignant chaque fois à une autre règle fixe, et de comparer les différentes valeurs de $(I_2 - A)_0$ que l'on obtient ainsi avec celle fournie par le calcul à certain point arbitraire de la Commission et encore à celle que l'on obtiendrait en négligeant complètement les corrections. On trouve ainsi les valeurs suivantes en microns:

Sans correction	Calcul Comm.	2e Calcul	3e Calcul	4e Calcul
5,92	6,21 [1])	5,94	5,90	5,97.

La valeur la plus élevée appartient encore au calcul adopté par la Commission. Mais de plus, les quatre calculs ont ceci de particulier qu'ils laissent tous intacte la plus forte correction que la Commission a appliquée, celle de $1\mu,12$ par laquelle on a élevé à tort le résultat brut de la première comparaison de la cinquième Série. Dans cette comparaison l'observateur avait adopté pour le réglage de mise au point au côté droit celui dans lequel il avait constaté que le mouvement de la fente dans l'appareil Cornu ne produisait aucun déplacement de l'image. La correction serait donc nulle et, comme nous le verrons tantôt, doit être considérée comme telle. En la supprimant, cette seule comparaison fait baisser le résultat des 35 comparaisons de $0\mu,11$.

Mais toute cette discussion de l'Annexe me semble oiseuse, parce qu'aucun de ces systèmes ne peut être adopté. La méthode clairement indiquée est celle que j'ai suivie dans mon Mémoire, non seulement parce qu'elle est la plus simple et n'admet aucun choix, mais aussi parce qu'elle expose le moins à des erreurs considérables.

Je dois entrer ici dans quelques détails que j'ai cru devoir éviter précédemment. Ils me paraissent maintenant nécessaires pour prémunir contre la trop grande confiance dans le procédé Cornu, à laquelle peut facilement donner lieu le Rapport, qui recommande ce procédé comme faisant connaître *à coup sûr géométriquement* la mise au point exacte.

Le procédé Cornu, tel qu'il a été appliqué par la Commission mixte, fait consister le résultat A de chaque comparaison en deux termes B et C, dont le premier est le résultat brut de la comparaison même et C la correction de mise au point. Pour empêcher que l'adjonction de ce

---

[1]) Le Rapport cite, par erreur, 6,12.

second terme ne nuise à l'exactitude du résultat, il faut prendre soin que la précision de la correction soit du même ordre que celle du terme B. Il est clair que, indépendamment de la valeur absolue de la correction, une erreur d'un demi-micron en C a sur le résultat la même influence que la même erreur en B. Il faut donc employer dans la construction des organes de mesure essentiels du procédé Cornu et dans la manière d'opérer les mêmes soins que ceux que l'on accorde à la comparaison proprement dite. J'ai déjà fait observer que l'on a été bien loin de satisfaire à cette condition.

Le Rapport contient à cet égard, dans une note page 8, la communication peu rassurante que, si les tiges d'acier de 80 centimètres de l'appareil de réglage, fixées en haut et dont les bouts inférieurs ont dû suivre le mouvement du chariot, „laissent évidemment, au point de „vue de l'élégance mécanique quelque chose à désirer, on arrivait aisé„ment à amener, malgré la torsion de la tige, le bouton divisé à la divi„sion voulue." C'est bien le moins que l'on puisse exiger d'un appareil servant à des mesures micrométriques. Ce qui importe, c'est de savoir si à une lecture déterminée du cadran correspond une hauteur déterminée de la table, et puis, si les variations de ces grandeurs sont proportionnelles.

Mais, en dehors de ce défaut mécanique, il en existe un autre, inhérent à la méthode même; c'est qu'il faut observer l'image des pointes du Mètre des Archives pour en mesurer le déplacement, avec un réglage de la mise au point intentionnellement défectueux. Dans ces conditions l'image des pointes est nécessairement diffuse, ce qui doit compromettre la précision des pointés; en réalité elle l'a été à tel point que l'on ne comprend pas bien comment une détermination un peu exacte de la position de l'image a été possible. On a observé dans cinq réglages successifs qui chaque fois ont fait varier la distance de l'objectif du microscope au Mètre des Archives de 61μ au côté droit, de 97μ au côté gauche. Si l'on admet que la mise au point exacte a été la troisième, les deux réglages extrêmes ont été en excès ou en défaut de 122 et de 194 microns. Il suffit de consulter la figure de la page 197, Tome XXV, 1e Série de ces *Archives* et de se représenter le plan de vision distincte FF_1 à 18 millimètres de l'objectif CO dont le rayon est de 3,5 millimètres, pour reconnaître que les aires de diffusion, causées par de tels déréglages dans l'image d'un point lumineux, couvrent dans le plan de vision distincte des cercles de

$\frac{122}{18000} \times 3500$ et de $\frac{194}{18000} \times 3500$, soit de 23 et 37 microns de rayon. En réalité, l'ouverture de l'objectif a été réduit à un demi-cercle par l'ombre du bout du Mètre des Archives, et ce demi-cercle a encore été obturé pour la moitié par le prisme à réflexion totale placé dans le bout inférieur du microscope pour éclairer le mètre à traits, de sorte qu'en définitive il ne reste qu'un quadrant de diffusion. Enfin l'emploi des fentes dans le procédé Cornu n'a laissé libre de ce quadrant sur l'objectif qu'une bande de deux millimètres, de sorte que l'aire de diffusion ne couvre sur l'image de l'objet visé qu'une aire de 13,5 ou de 21,5 microns dans la direction où l'on mesure. Assurément elle est encore beaucoup trop considérable; aucun observateur ne consentirait à faire, dans une comparaison, des pointés avec un microscope tellement déréglé. Mais il y a autant de raison de refuser de s'en servir dans une opération qui doit établir la valeur du terme de correction C.

On pourrait croire qu'une erreur de pointé produit, dans le procédé Cornu, sur la valeur du terme C une influence beaucoup plus faible que, dans la comparaison même, sur le terme B. C'est le contraire qui arrive, ainsi que le montre le calcul suivant.

Le résultat brut d'une comparaison a été obtenu par la Commission mixte au moyen de la formule

$$I_2 - A = \tfrac{1}{8}(\mu_1 - 4\mu_2 + 6\mu_3 - 4\mu_4 + \mu_5).$$

Chaque valeur μ est la différence de la moyenne de 2 pointés d'un côté avec celle de 4 pointés de l'autre. Si donc l'on désigne par m l'erreur moyenne d'un pointé, l'erreur moyenne en μ sera $m\sqrt{\frac{1}{2}+\frac{1}{4}} = m.\frac{1}{2}\sqrt{3}$. L'erreur moyenne M_1, qui en résulte en $I_2 - A$ sera $M_1 = m.\frac{1}{2}\sqrt{3}\sqrt{(\frac{1}{8})^2(1+16+36+16+1)} = 0{,}9\,m$.

D'autre part, la correction de mise au point se calcule d'après la formule

$$C_g = -0\mu{,}8794\,(p - p_0) \quad \text{au côté gauche,}$$
$$C_d = -0\mu{,}1720\,(m - m_0) \quad \text{„ „ droit,}$$

ou, en divisions du tambour du micromètre,

$$C_g = -\frac{0{,}8794}{\gamma}(p - p_0)$$
$$C_d = -\frac{0{,}1720}{\delta}(m - m_0)$$

lorsque $\gamma = 0^{\mu},380$ et $\delta = 0^{\mu},369$ représentent les tares des micromètres. Les lectures des cadrans de réglage p_0 et m_0, indiquant la mise au point exacte, se calculent d'après une même formule :

$$p_0 = \frac{x_1 + x_2 + x_3}{3} - \frac{y_1 + y_2 + y_3}{3} \frac{x_3 - x_1}{y_3 - y_1},$$

dans laquelle y_1, y_2, y_3 représentent les différences des lectures du micromètre dans *deux pointés simples*. Les lectures x_1, x_2, x_3 des cadrans de réglage ont régulièrement monté de quantités égales de sorte que l'on peut faire $x_1 = x_2 - a$, $x_3 = x_2 + a$.

En posant dans la correction de gauche

$$C = -0,8794 \frac{2a}{3},$$

on a donc

$$C_g = \frac{C}{\gamma}\left(\frac{y_1 + y_2 + y_3}{y_3 - y_1} + \frac{3}{2a}(p - x_2)\right).$$

Admettons, pour le moment, que les erreurs de pointé dans les mesures de y_1, y_2 et y_3 sont en moyenne d'égale grandeur, de sorte que l'on peut attribuer à chacune de ces valeurs l'erreur moyenne m_y. Dans ce cas l'erreur moyenne M'_2 en C_g sera donnée par

$$M'_2 = m_y \sqrt{p^2 + q^2 + r^2},$$

où p, q et r désignent les dérivées de C_g par rapport a y_1, y_2 et y_3.

Comme les déplacements de l'image y_1, y_2 et y_3 croissent régulièrement avec les réglages x_1, x_2 et x_3, on peut substituer dans p, q et r

$$y_1 = y_2 - b, \qquad y_3 = y_2 + b,$$

ce qui donne:

$$p = \frac{C}{\gamma} \frac{2b + 3y_2}{4b^2}, \quad q = \frac{C}{\gamma} \frac{2b}{4b^2}, \quad r = \frac{C}{\gamma} \frac{2b - 3y_2}{4b^2},$$

de sorte qu'il vient:

$$M_2' = m_y \frac{\sqrt{3}}{2b} \sqrt{1 + \frac{3y_2^2}{2b^2}}.$$

Au côté gauche on a $a = 5$, $\frac{C}{\gamma} = 7,71$. La correction de droite donne

lieu à une expression pareille pour son erreur moyenne M_2''. Au lieu de $\frac{C}{\gamma}$ il faudra mettre $\frac{D}{\delta} = 7{,}77$. Si l'on adopte la moyenne 7,74 pour les deux côtés, on aura pour les erreurs moyennes M_2' et M_2'' indistinctement

$$m_y \frac{13{,}4}{2\,b} \sqrt{1 + \frac{3\,y_2^{\,2}}{2\,b^2}}.$$

En moyenne $2\,b$ est 12 au côté gauche; à droite on a $2\,b = 8$ dans les Séries II et III, $2\,b = 17{,}5$ dans les Séries IV et V, soit en moyenne encore 12. On pourra donc admettre

$$M_2' = M_2'' = m_y \,.\, 1{,}1 \sqrt{1 + \frac{3\,y_2^{\,2}}{2\,b^2}}.$$

La correction totale de mise au point étant la somme des corrections de droite et de gauche, son erreur moyenne M_2 sera $M_2' \sqrt{2}$; de plus m_y est $m\sqrt{2}$, ce qui fait:

$$M_2 = m \,.\, 2{,}2 \sqrt{1 + \frac{3\,y_2^{\,2}}{2\,b^2}}.$$

Cette valeur dépend du mouvement y_2 correspondant au réglage moyen x_2. Elle est minimum $= 2{,}2\,m$ pour $y_2 = 0$, lorsque le réglage moyen a été exact. Si, au contraire, le réglage exact correspond à x_1 ou x_3, y_2 est maximum et $M_2 = 3{,}5\,m$.

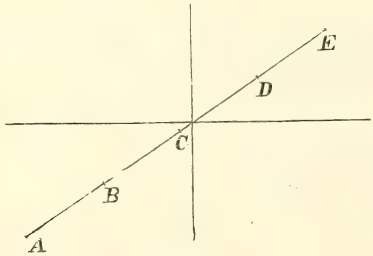
Pour l'erreur de l'équation brute B nous avons trouvé: $M_1 = 0{,}9\,m$. On voit que l'erreur moyenne du terme de correction C serait donc de $2\,{}^1/_4$ à 4 fois plus forte que celle du terme B.

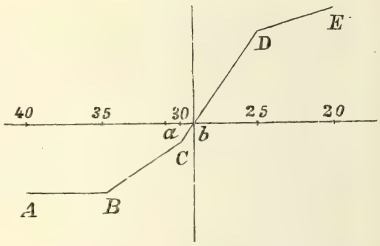
Mais cette évaluation est certainement encore beaucoup trop faible, parce que l'on ne peut attribuer à m la même valeur dans les deux termes, l'erreur d'un pointé étant beaucoup plus grande dans les réglages intentionnellement défectueux du procédé Cornu. Il y aura encore une différence très sensible entre les erreurs moyennes de y_1, y_2 et y_3, supposées égales dans le calcul précédent.

C'est pour cette raison qu'il importe de limiter le calcul de la correction aux deux valeurs de y qui ont eu le moins à souffrir du déréglage, c'est à dire à l'intervalle moyen, comme je l'ai fait dans mon Mémoire.

On voit aussi que dans le cas où l'un des réglages a coïncidé par hasard avec la mise au point exacte il faut l'adopter comme telle dans la comparaison. En effet, l'immobilité de l'image, cette fois bien définie, a pu être constatée dans les meilleures conditions possibles et l'adjonction de deux déterminations faites à images diffuses ne peut que compromettre le résultat.

Pour montrer combien le procédé Cornu a laissé à désirer dans l'exécution, nous avons, dans la première des deux figures suivantes reproduit d'après le Rapport le diagramme théorique, qui représente les déplacements de l'image, pris comme ordonnées, correspondants aux lectures successives des cadrans de réglage, prises comme abscisses. C'est une simple droite *A B C D E*. A côté nous avons représenté à la même échelle, par la ligne en zigzag, *A B C D E*, la marche des





déplacements qui ont été observés dans les opérations de réglage au côté gauche de la comparaison n°. 51 (Série IV). On voit par les points *A* et *B*, qui correspondent aux réglages 40 et 35, que la variation de 97 microns dans la distance du microscope au Mètre des Archives n'a produit aucune variation dans la mesure du déplacement de l'image.

Dans cette comparaison l'observateur, au lieu d'adopter pour la comparaison, comme il se proposait, le réglage correspondant à *b*, point d'intersection de *CD* avec l'axe des abscisses, a pris le point *a* qui s'écarte du réglage *C* d'une quantité presque égale mais de sens contraire, ce qui rend probable qu'il y a eu une méprise de signe. C'est là l'origine de la correction exceptionnellement élevée — $1^{\mu},64$, dont, dans notre calcul, se trouve affecté le résultat brut de cette comparaison. Celle-ci avait produit l'équation brute $I_2 - A = +5^{\mu},89$, la plus grande valeur de toutes. Exceptionnellement encore on l'a répétée avec le même réglage défectueux, cinq heures plus tard, lorsqu'elle a donné $I_2 - A = +4^{\mu},99$. Comme la Série IV ne se compose que de cinq comparaisons, les deux

corrections — $1^{\mu},64$ abaissent de $0^{\mu},66$ la moyenne de la série. Elles modifieraient d'une quantité presque égale la valeur de $(I_2 - A)_0$ dans le calcul de la Commission, parce que la formule, que j'ai donnée page 208, Tome XXV, de ces *Archives*, transformée pour un système de quatre valeurs à poids égaux, obtenues à 17°,824, 15°,060, 4°,665, 10°,110, devient

$$\Delta x_0 = -0,4491\,\Delta p_2 - 0,1223\,\Delta p_3 + 1,1084\,\Delta p_4 + 0,4637\,\Delta p_4,$$

donnant à la quatrième série un coefficient peu différent de l'unité.

Mais il y a lieu de croire que les comparaisons 51 et 52 ont introduit dans la valeur de $(I_2 - A)_0$ une erreur encore beaucoup plus considérable. J'ai fait voir que le coefficient — 0,8794 pour la correction de gauche dans cette série est très probablement de 55 % trop faible et que par conséquent les corrections — $1^{\mu},64$ doivent être portées à — $2^{\mu},54$. J'ai présenté cette remarque avec quelque réserve, estimant possible qu'il y eût quelque erreur dans les chiffres dont je disposais. Le Rapport ne contient à ce sujet rien de définitif, si ce n'est les dates des déterminations des coefficients de réduction, les 17 et 19 février, qui montrent qu'elles ont été faites dans l'intervalle des comparaisons de la cinquième Série. On pourrait donc admettre que la fente s'est trouvée dans la même position que pendant les Séries IV et V, si le même observateur avait manié l'appareil. Mais l'auteur de la méthode a lui-même déterminé les constantes de réduction, de sorte que dans cette détermination il est intervenu un autre observateur et probablement aussi un autre réglage de l'appareil à fentes. En tout cas la divergence de 50 % que j'ai signalée dans les coefficients de droite et de gauche est restée inexpliquée.

L'application du procédé Cornu, imaginé pour amoindrir les erreurs accidentelles de la mise au point, a ainsi introduit des erreurs systématiques et des incertitudes plus grandes encore. Il importe de ne pas exagérer l'importance des erreurs accidentelles que cause dans la méthode Fizeau la mise au point sur le Mètre des Archives. Avec quelque attention et en se rendant bien compte qu'une mise au point exacte sur les fils du micromètre est aussi nécessaire que celle sur la pointe de l'appareil Fizeau et son image réfléchie dans le bout du Mètre, on peut renfermer les erreurs dans des limites étroites. C'est ce que prouvent les dix comparaisons, faites à zéro par la Commission néerlandaise.

Leurs écarts n'indiquent qu'une erreur moyenne de $\pm 0^{\mu},74$ de la comparaison, soit de $\pm 0^{\mu},23$ dans le résultat moyen.

Les considérations précédentes doivent faire conclure, à mon avis, que les opérations de la Commission mixte ne peuvent fournir une donnée suffisamment sûre pour reporter sur les nouveaux prototypes la longueur du Mètre des Archives. Le moyen le plus sûr pour établir le rapport entre l'ancien Prototype du Système Métrique et le nouveau mètre international me semble être d'employer comme mètre transitoire, au lieu de I_2, les mètres n°. 19 ou n°. 23, qui ont été comparés par la Commission néerlandaise avec le Mètre des Archives à 0°, et dont le premier serait à préférer parce que ses traits sont mieux définis.

Mais déjà le n°. 23 a fourni par sa comparaison avec le n°. 20 des nouveaux étalons un rapprochement suffisamment sûr par l'équation G de la page 183 (Tome XXV de ces *Archives*), savoir:

$$\text{Métre international} - \text{Mètre des Archives} = -2^{\mu},96.$$

Cette équation doit remplacer l'égalité, décrétée par le Comité international et la Conférence générale des Poids et Mesures, entre l'ancien Prototype et sa prétendue copie.

SUR L'ALLURE DES ISOTHERMES
ET DE LA COURBE LIMITE AU VOISINAGE DU POINT CRITIQUE,

PAR

J. E. VERSCHAFFELT.

1. J'ai fait voir, dans une communication précédente [1]), qu'une isotherme quelconque pouvait être représentée, d'une façon très satisfaisante, par la formule:

$$p = p' + \mu\left(\frac{v'-b}{v-b} - 1\right) + \alpha\left(\frac{v'-b}{v-b} - 1\right)^n, \qquad (1)$$

où b représente une constante, tandis que p', v', μ, α et n sont des fonctions de la température, dont j'ai donné [2]), pour l'anhydride carbonique, les valeurs relatives à quelques températures. Bien que dans cette formule n doive être considéré comme une fonction continue, je traiterai cependant cette grandeur comme l'exposant d'une puissance impaire, afin de n'avoir pas à écrire séparément des formules pour les deux branches de l'isotherme, de part et d'autre du point p', v', comme je l'ai fait dans l'article mentionné [3]).

Si nous considérons des températures un peu plus basses que la température critique T_c, et des volumes peu différents de v', l'équation (1) peut s'écrire:

---

[1]) Ces *Archives*, (2), 6, 650, 1901 (Livre jubilaire de M. Bosscha).

[2]) *Ibidem*, p. 651.

[3]) Qu'il me soit permis de rectifier ici une erreur dans la seconde des deux formules en question; le facteur entre parenthèses doit s'écrire $1 - \frac{v_1 - b}{v - b}$. J'ai d'ailleurs remplacé p_1 et v_1 par p' et v', afin d'éviter une confusion avec les éléments des phases coexistantes.

$$p = p' - \frac{\mu}{v'-b}(v-v') + \frac{\mu}{(v'-b)^2}(v-v')^2 - \ldots\ldots$$

$$-\frac{\alpha}{(v'-b)^n}(v-v')^n + \frac{n\alpha}{(v'-b)^{n+1}}(v-v')^{n+1} - \ldots\ldots = f(v). \quad (2)$$

Je vais maintenant me servir de la règle de Maxwell-Clausius pour trouver les éléments des phases coexistantes. A cet effet, je pose

$$\tfrac{1}{2}(v_2 + v_1) - v' = \Phi \quad \text{et} \quad \tfrac{1}{2}(v_2 - v_1) = \Phi,$$

où v_2 et v_1 sont les volumes des deux phases, tandis que p_1 représentera la pression de coexistence. Pour déterminer les quantités, infiniment petites, Φ, Φ et $p_1 - p'$, nous avons les équations

$$\left.\begin{aligned} p_1 &= \tfrac{1}{2}[f(v_2) + f(v_1)] \\ 0 &= \tfrac{1}{2}[f(v_2) - f(v_1)] \\ \text{et} \qquad & \\ p_1(v_2 - v_1) &= \int_{v_1}^{v_2} f(v)\,dv. \end{aligned}\right\} \quad (3)$$

2. Si nous remarquons que, en vertu de la forme même de la courbe limite, Φ doit être de degré plus élevé que Φ, et que d'autre part μ doit être considéré comme une quantité infiniment petite, puisqu'elle s'annulle pour $T = T_c$, tandis que les autres grandeurs sont toutes finies, nous trouvons, en première approximation:

$$\Phi = \left(-\frac{\mu}{\alpha}\right)^{\frac{1}{n-1}}(v'-b). \quad (4)$$

Comme il s'agit d'établir l'ordre de grandeur de Φ par rapport à $T_c - T$, nous devons encore savoir comment les grandeurs μ, α, n et v' varient avec T. Or, je crois pouvoir conclure des valeurs trouvées pour ces grandeurs qu'au voisinage du point critique leur variation est linéaire en première approximation. S'il en est réellement ainsi, on doit avoir:

$$\Phi = \left(\frac{\mu_1}{p_c}\right)^{\frac{1}{n_c-1}}(v_c - b)(T_c - T)^{\frac{1}{n_c-1}}, \quad (4')$$

où μ_1 représente le coefficient de température de μ, c. à d. $\mu_1 = \frac{d\mu}{dT}$.

Des valeurs données pour μ et v' je déduis d'ailleurs, pour l'anhydride carbonique, $\mu_1 = 1{,}73$ et $v_1' = \frac{dv'}{dT} = 0{,}000013$ en unités normales, soit 0,0066 en unités spécifiques [1]).

3. De la formule (5') je vais en déduire une autre relative aux densités. On peut notamment écrire:

$$\delta = \frac{1}{2}(\rho_1 - \rho_2) = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2}\right) = \frac{1}{2}\frac{v_2 - v_1}{v_c^2} = \Phi\rho_c^2. \qquad (5)$$

Introduisant maintenant $\mu_1 = 1{,}73$, $n_c = 4$, $b = \frac{1}{9}v_c$, $p_c = 73{,}6$ et $\rho_c = 0{,}464$ il vient

$$\delta = 0{,}119\,(T_c - T)^{0.33},$$

une formule qui s'accorde fort bien avec cette autre

$$\delta = 0{,}1215\,(T_c - T)^{0.367},$$

que j'ai donnée antérieurement [2]) pour représenter les observations de M. Amagat, du moins dans le voisinage du point critique.

4. Passons maintenant au calcul de Φ. Introduisant l'expression (4) dans le système d'équations (3), on arrive à

$$\Phi = \frac{3n_c + 4}{3(n_c + 2)}\,\frac{\Phi^2}{v_c - b}, \qquad (6)$$

une formule d'après laquelle le diamètre de la courbe limite, dans le diagramme v, t ne serait pas rectiligne en première approximation, mais serait tangente à la courbe limite au point critique. Or, si l'on construit ce diamètre au moyen du tableau suivant, dressé en faisant usage des données relatives à l'isopentane, fournies par M. S. Young, la figure ainsi obtenue semble justifier cette conclusion.

---

[1]) Pour passer des valeurs normales (calculées en prenant comme unité le volume occupé sous 1 atm. et à 0° C.) aux valeurs spécifiques (volume occupé par 1 gr. de substance, exprimé en cm³.), on doit diviser par $0{,}00424 \times 0{,}464$, c. à d. par le produit du volume critique normal et de la densité critique.

[2]) Dans cette formule aussi j'ai à redresser une erreur; j'ai notamment omis le facteur $T_c^{0{,}367}$.

$T = 187°,8\ (T_c)$	$\frac{1}{2}(v_2 + v_1) = 4,266\ (v_c)$.
187,4	4,374 (4,393) [1]
187	4,476
186	4,633
185	4,769
183	5,030
180	5,405

Ces données sont marquées comme des croix dans la figure ci-contre, où j'ai tracé en outre, en trait continu, le diamètre tel qu'il est fourni en première approximation par la formule (6).

5. Si nous voulons déduire de (6) l'allure du diamètre dans le diagramme des densités (ρ, T), nous avons à chercher l'expression pour $\Delta = \frac{1}{2}(\rho_1 + \rho_2) - \rho_c$. Or nous avons:

$$\frac{1}{2}(\rho_1 + \rho_2) = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{v_1} + \frac{1}{v_2}\right) = \frac{1}{2}\frac{v_2 + v_1}{v_2 v_1} = \frac{v' + \Phi}{v'^2 + 2v'\Phi - \Phi^2},$$

d'où résulte, en première approximation,

$$\Delta = \left(\frac{\Phi^2}{v_c} - \Phi\right)\rho_c^2. \tag{7}$$

D'après ce résultat, il semble que le diamètre dans le diagramme des densités soit également tangent à la courbe limite, ce qui veut dire que ce diamètre ne serait pas rectiligne dans le voisinage du point critique. Or, ce résultat est formellement en désaccord avec les observations puisque, depuis le point critique jusqu'à une grande distance de ce point (jusqu'à 0,7 T_c environ), les écarts de cette loi sont si faibles qu'ils tombent presque dans les limites d'erreurs possibles. Si nous calculons toutefois la valeur fournie par la formule (7) pour Δ chez l'anhydride carbonique, nous trouvons 0; car, d'une part (4') donne $\frac{\Phi^2}{v_c} = 0,140(T_c - T)^{0,66}$ et d'autre part (6) donne $\Phi = 0,140(T_c - T)^{0,66}$.

[1]) La valeur $\frac{1}{2}(v_2 + v_1) = 4,374$ relative à $T = 187°,4$ est certainement trop petite. Cela explique l'écart très grand entre la valeur observée $\frac{1}{2}(\rho_2 + \rho_1) = 0,2356$ et celle déduite du diamètre rectiligne: 0,2346. Comme il résulte d'autre part d'un tableau que j'ai publié antérieurement (*Versl. Kon. Akad. Amsterdam*, 31 mars 1900, p. 652; *Comm. phys. lab. Leiden*, n°. 55, p. 5) que la valeur observée de $\rho_1 - \rho_2$, savoir 0,0810, est assez exacte, on conclut qu'il serait plus exact de poser $\rho_1 = 0,2750$, $\rho_2 = 0,1942$. Il en résulterait $v_1 = 3,636$, $v_2 = 5,149$, d'où $\frac{1}{2}(v_2 + v_1) = 4,393$, la valeur que j'ai placée entre parenthèses.

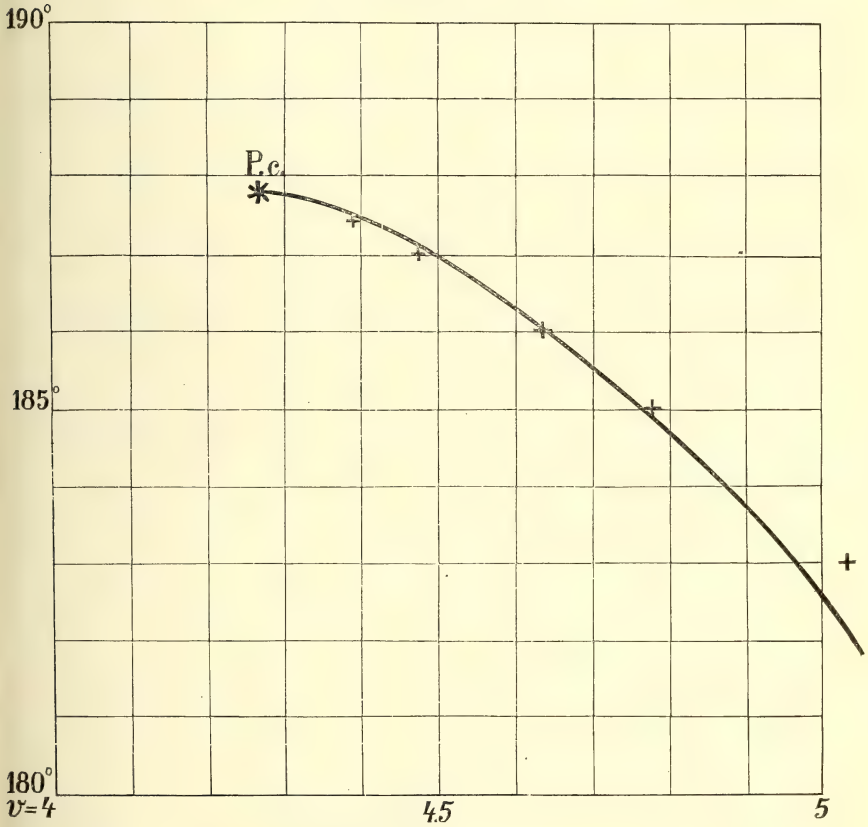
L'allure du diamètre est donc fournie par la deuxième approximation.

Or, en deuxième approximation Δ est du premier ordre; on trouve en effet:

$$\Delta = \frac{dv'}{dT}(T_c - T)\rho_c^2, \tag{8}$$

d'où, en substituant les valeurs mentionnées précédemment:

$$\Delta = 0{,}00142\,(T_c - T).$$



Cette formule s'accorde d'une manière satisfaisante avec celle que M. Mathias a déduite [1]) des observations de M. Amagat, savoir:

$$\tfrac{1}{2}(\rho_2 + \rho_1) = 0{,}464 + 0{,}00131\,(T_c - T).$$

6. Pour ce qui regarde enfin la variation de p_1 avec la température, la première des équations (3) nous apprend qu'en première approxima-

[1]) *Journ. de Phys.*, (3), 2, 5, 1893.

tion elle doit être la même que la variation de p'. Or, d'après les valeurs que j'ai données pour p', on a pour CO_2 $\left(\frac{dp'}{dT}\right)_c = 1{,}6$ environ, ce qui est aussi la valeur, fournie par les observations, pour $\left(\frac{dp_1}{dT}\right)_c$. On voit donc que les formules empiriques au moyen desquelles j'ai représenté les isothermes donnent aussi, par l'application de la règle de MAXWELL-CLAUSIUS, les éléments des phases coexistantes, d'une façon suffisamment exacte.

7. Une dernière remarque encore. La circonstance que Δ est nul en première approximation exige une relation particulière entre b, v_c et n_c; cette relation est:

$$b = \frac{2}{3(n_c+2)} v_c. \tag{9}$$

Pour l'anhydride carbonique ($n_c = 4$) elle donne $b = \frac{1}{9} v_c$ ce qui est effectivement d'accord avec les valeurs de b et v_c. En combinant la relation (9) avec cette autre:

$$n_c p_c (v_c - b) = RT_c,$$

que l'on obtient en appliquant à la température critique une formule que j'ai trouvée antérieurement [1]), savoir

$$\mu + n\alpha = \frac{RT}{v' - b},$$

on obtient encore:

$$C_4 = \frac{RT_c}{p_c v_c} = n_c \frac{3n_c + 4}{3(n_c+2)}. \tag{10}$$

Pour l'anhydride carbonique j'ai trouvé antérieurement [2]) $\frac{RT_c}{p_c v_c} = 3{,}59$; posant $n_c = 4$ on trouve maintenant $C_4 = 3{,}56$, ce qui de nouveau s'accorde bien avec l'observation. D'ailleurs le fait que cette expression de C_4 ne contient plus que la grandeur n_c, qui doit avoir, en vertu de la loi des états correspondants, la même valeur — ou à peu près — pour toutes les substances, s'accorde aussi avec le fait que C_4 a sensiblement la même valeur pour tous les corps.

---

[1]) Ces *Archives*, (2), 6, 654, 1901.

[2]) *Ibidem*, (2), 5, 649, 1900.

PHÉNOMÈNES DE RÉDUCTION PRODUITS PAR LES MICROBES

PAR

M. W. BEIJERINCK. [1])

I. Considérations générales.

Les phénomènes de réduction produits par la vie organique reposent sur une désoxydation ou une hydrogénation. C'est ainsi que la plupart des bactéries sont capables, moyennant une nutrition intense et un libre accès de l'air, d'isoler le sélénium des sélénites et le tellure des tellurates; quels que soient les processus chimiques qui constituent cette réduction, en dernière analyse ils doivent consister en un enlèvement d'oxygène. La même remarque s'applique au pouvoir que possèdent plusieurs bactéries de transformer les nitrates en nitrites. Par contre, la transformation du lévulose $C^6H^{12}O^6$ en mannite $C^6H^{14}O^6$, qui se produit par l'action des ferments lactiques de l'industrie dans de bonnes solutions nutritives, ne peut être attribuée qu'à une addition d'hydrogène. Il en est de même du passage des sulfonates de l'indigo bleu à ceux de l'indigo blanc, sous l'action de beaucoup d'espèces de bactéries, ainsi que la formation, pas moins générale, de l'acide sulfhydrique aux dépens du soufre.

Quand on essaie de classer dans un de ces deux groupes chaque cas particulier où l'on observe un phénomène de réduction, on se heurte souvent à des incertitudes, et en y regardant de plus près on reçoit l'impression que la distinction que nous venons de faire est artificielle, c. à d. que la désoxydation n'est pas à proprement parler un processus à part, mais qu'elle repose sur l'action de l'hydrogène sulfuré ou d'autres substances aisément oxydables, mises en liberté par les microbes; il se peut d'ailleurs que, comme les réductions mentionnées en second lieu, elle repose sur une addition, par les microbes, d'hydrogène à la substance

---

[1]) Conférence avec démonstrations faite à Delft, le 16 avril 1903, à l'occasion du 9e Congrès des Naturalistes et Médecins hollandais.

cédant de l'oxygène. On ne doit toutefois pas se figurer ici la présence d'hydrogène libre; c'est plutôt de l'hydrogène impossible à déceler par voie chimique et qui reste combiné au protoplasme. Cette dernière remarque s'applique d'ailleurs aussi à la véritable hydrogénation. Ainsi, par exemple, les ferments lactiques actifs produisent beaucoup d'anhydride carbonique mais pas du tout d'hydrogène libre, ce qui n'empêche pas que ce sont eux précisément qui ajoutent de l'hydrogène au lévulose, à certains corps colorants et probablement à beaucoup d'autres substances encore. Quoi qu'il en soit, il est pratique de conserver la distinction entre les deux groupes de phénomènes de réduction.

Les processus de désoxydation exigent une source particulière d'énergie extérieure. A cet effet, les microbes incolores se servent de l'une ou l'autre substance organique, sur laquelle ils transportent l'oxygène qu'ils enlèvent au corps qu'ils réduisent; sauf dans le cas de la décomposition de l'anhydride carbonique, dont je parlerai plus tard, en quel cas c'est du soufre élémentaire, de l'hydrogène sulfuré etc. qui font l'office de source d'énergie. D'ordinaire cette substance organique est oxydée à l'état d'anhydride carbonique et d'eau, et même d'ammoniaque quand elle contient de l'azote. On a donc affaire ici à un phénomène de „combustion intérieure", une forme de respiration intramoléculaire par laquelle la substance organique consommée (qui est évidemment tout à fait différente du corps plus ou moins hypothétique, agissant directement d'une manière réductrice et que nous considérerons plus loin) est oxydée comme aliment respiratoire; à cet oxygène consommé on peut donner le nom d'„oxygène d'oxydation". Un bon exemple de ce cas, où l'azote libre est très nettement un produit de réduction, est le processus de dénitrification, caractéristique d'un assez grand nombre d'espèces de bactéries, et dont l'allure peut être représentée comme suit, si nous prenons p. ex. l'asparagine comme nourriture organique pour base:

$$\underset{5 \times 205}{5\,C^4H^8N^2O^3} + \underset{12 \times 110{,}7}{12\,KNO^3} = \underset{6 \times 285{,}3}{6\,K^2CO^3} + \underset{9 \times 97{,}6}{9\,CO^2} + \underset{5 \times 221{,}6}{5\,(NH^4)^2CO^3} + 6\,N^2$$

Les nombres placés sous les substances actives donnent les chaleurs de formation; la différence prouve que la transformation est exothermique, avec développement d'environ 1344,8 cal., soit 1,1 cal. pour chaque gramme de salpètre consommé.

On voit que l'oxygène libre n'intervient pas directement dans ce phénomène. Cependant les microbes qui le produisent ne sont pas

véritablement anaérobies, car on peut les isoler de la manière ordinaire par culture sur plaques à l'air libre, et il n'est pas difficile de faire voir qu'en empêchant l'accès de l'oxygène libre on arrête le processus de dénitrification au bout d'un temps relativement court. L'oxygène transporté par le processus de réduction joue donc un tout autre rôle que l'oxygène libre même et n'est pas en état de le remplacer complètement. Il est nécessaire d'appliquer également cette conclusion à la respiration ordinaire, aussi bien à la respiration d'oxygène, accompagnée du développement d'anhydride carbonique, qu'à la respiration intramoléculaire proprement dite, où il ne se combine pas, il est vrai, d'oxygène que l'on peut déceler par voie chimique, mais dont il est pourtant bien prouvé qu'une réserve d'oxygène, liée au protoplasme, est nécessaire pour entretenir le processus à la longue. Ce raisonnement n'est modifié en rien par le fait, dûment constaté à ce qu'il paraît, qu'il intervient dans la respiration intramoléculaire une substance provenant de la cellule vivante, c. à. d. une portion déterminée seulement du protoplasme, car l'expérience a prouvé que l'activité de cette substance est limitée et de courte durée, de sorte qu'elle a besoin d'être renouvelée pour que l'action reste continue, et c'est précisément pour ce renouvellement que la quantité excessivement petite d'oxygène „libre", mais lié au protoplasme, sera nécessaire comme „oxygène excitateur".

Il y a lieu, je pense, de faire remarquer ici que le double rôle, si nettement joué par l'oxygène dans les phénomènes de réduction produits par les microbes aérobies, se retrouve d'une façon correspondante chez les microbes que l'on qualifie d'„anaérobies". Là aussi on peut faire voir, dans tous les cas connus jusqu'ici, qu'à côté de la consommation „intramoléculaire" d'oxygène, comme *source d'énergie* pour l'oxydation de la substance organique, à laquelle peut servir par exemple l'oxygène combiné fourni par la réduction des sulfates („oxygène d'oxydation"), une quantité très petite d'oxygène *libre* („oxygène d'excitation") doit toujours être fournie par le milieu ambiant. Il est vrai que cette dernière quantité est très petite et ne peut pas être décelée par voie chimique, mais *à la longue* l'absence complète d'oxygène libre arrête absolument la croissance et toute autre manifestation vitale, n'importe dans quelle classe d'organismes, donc aussi les processus de réduction, même chez les „anaérobies obligatoires". On voit par là qu'il n'existe pas d'organismes anaérobies dans le sens strict du mot; voilà pourquoi j'ai déjà proposé à d'autres occasions de caractériser ce

besoin, faible mais toujours existant, d'oxygène libre chez ces microbes par le terme „microaérophilie".

L'expérience suivante, faite avec des bactéries phosphorescentes, prouve que des traces d'oxygène libre sont présentes même dans ces cas-là où les réactions chimiques ordinaires ne permettent pas d'en trouver, comme par exemple dans une solution saturée d'hydrogène sulfuré dans l'eau, où le bleu de méthylène et les sulfonates de l'indigo bleu sont transformés en substances réduites incolores.

Un flacon bien bouché à l'émeri est rempli d'une culture de bactéries phosphorescentes; on attend jusqu'à l'obscurité complète, c. à d. jusqu'à ce que les dernières traces d'oxygène libre aient disparu. Puis on remplit une pipette de la substance que l'on veut examiner au point de vue de l'oxygène, p. ex. une solution aqueuse d'acide sulfhydrique, on ouvre le flacon et on plonge la pipette jusqu'au fond de la culture obscure. L'air entraîné par cette opération occasionne une luminescence de quelques instants. Quand elle a cessé on laisse s'écouler le liquide de la pipette et l'on observe alors un phénomène lumineux très net. Des solutions de sulfite de soude, conservées en flacons fermés, contiennent encore plus d'oxygène libre que les solutions concentrées d'hydrogène sulfuré. Par contre, on constate que les cultures des microbes aérobies et anaérobies ont la propriété d'absorber facilement les dernières traces d'oxygène libre présentes dans leurs milieux nourriciers. C'est là la raison pour laquelle les cultures des organismes anaérobies réussissent si bien d'ordinaire, quand on emploie d'autres microbes pour éliminer l'oxygène libre, de manière à ne conserver que la faible réserve d'oxygène libre, liée au protoplasme des bactéries anaérobies elles-mêmes. On voit de plus qu'il n'est pas possible de chasser des milieux nutritifs les dernières traces d'oxygène libre, même par des réactifs comme H^2S et Na^2SO^3, *sans l'intervention des microbes eux-mêmes.* Tout cela s'accorde fort bien avec la conception de la „microaérophilie", mais pas du tout avec celle de l'anaérobiose obligatoire.

II. Réduction des Sélénites, Séléniates, Tellurites et Tellurates.

M. Schuerlen introduisit 0,05 à 0,1 % de Na^2SeO^3 ou Na^2TeO^3 dans de la gélatine à bouillon de viande, et montra que toutes les bactéries mises à l'épreuve mettaient en liberté du sélénium rouge vif ou

du tellure noir. L'expérience est basée sur le fait que les sélénites et les tellurites, contrairement aux sulfites, sont stables au contact de l'air, mais sont aisément réductibles par les bactéries. Toutes les espèces de bactéries ne présentent pas toutefois cette propriété. C'est ainsi que dans l'eau de canal j'ai pu découvrir deux espèces dont les colonies sur plaques à sélénite ou tellurite restaient incolores.

Il est remarquable que M. Schuerlen n'ait pas examiné comment se comportent les tellurates. Contrairement aux tellurites, qui sont déjà très pernicieux à 0,05 % et aux sélénites dont la mauvaise influence se fait déjà sentir à 0,1 %, le $K^2 Te O^4$, peu soluble, n'est pas vénéneux même en excès. Sa réduction est un peu plus difficile que celle du tellurite, mais, quand on humecte d'eau de canal une plaque de gélatine ou d'agar à bouillon de viande, contenant $K^2 Te O^4$ en excès, on obtient au bout de quelques jours une culture où les colonies les plus fortement réductrices, comme les vibrions et les formes de coli, sont noir intense, tandis que les autres, à pouvoir réducteur moins puissant, présentent toutes les nuances entre le gris clair et le noir, et produisent ainsi une véritable échelle permettant de juger de l'intensité de la fonction réductrice. Les séléniates se décomposent beaucoup plus difficilement, ce qui n'empêche pas qu'à l'abri de l'air, p. ex. dans des tubes à réaction profonds, on puisse obtenir de belles cultures rouge foncé. Sur des plaques à $Na^2 SeO^4$ exposées à l'air ne se colorent que quelques cultures très fortement réductrices de *Coli* et *Vibrio*, qui perdent déjà ce pouvoir par un seul transport à l'air. Mais sur un terrain solide, dans des tubes bien profonds et à l'abri de l'air, les formes de *Coli* font toujours voir la réduction des séléniates d'une façon particulièrement nette. Toutes ces expériences se prêtent très bien à des démonstrations.

III. Réduction des nitrates en nitrites et en sels ammoniacaux.

Outre le processus de dénitrification [1]) dont il a été question et dans lequel il se forme de l'azote libre aux dépens des nitrates, il peut aussi se produire une réduction de ces substances en nitrites ou en sels ammo-

[1]) On trouve des détails sur la dénitrification dans Gayon et Dupetit, Réduction des nitrates par les infiniment petits, Nancy 1886, et G. van Iterson, Accumulation experiments with denitrifying bacteria, Proceed. Acad. of Science Amsterdam, vol. 5, pag. 148, 1903.

niacaux. La formation d'un nitrite est une fonction très généralement répandue chez les bactéries, mais elle ne se présente jamais ni chez les levures ni chez les moisissures. La formation d'ammoniaque aux dépens des nitrates (et des nitrites) est un phénomène beaucoup plus rare, que l'on observe par exemple chez les bactéries dites „du foin" et chez *Azotobacter*, quand on les cultive dans les liquides contenant un nitrate et du sucre.

La formation de nitrite dans les cultures sur plaque est prouvée par l'expérience suivante, très démonstrative.

Dans la gélatine ou l'agar à bouillon destinés à la culture sur plaques on introduit 0,5 % d'amidon et 0,1 % de KNO^3. Dès que les colonies ou les traits commencent à se développer on y verse une solution de $IK + HCl$, et l'on voit alors les colonies qui ont formé KNO^2 s'entourer d'un champ bleu sur un fond incolore. Comme la diffusion du nitrite est rapide, la réaction doit être faite avec de jeunes cultures. Dans les expériences avec l'eau de canal, la moitié à peu près des colonies avaient formé du nitrite. Les fluorescentes ne possèdent pas cette propriété ou ne la possèdent qu'à un faible degré.

IV. Réduction de l'acide molybdique libre.

Quand on introduit de l'acide molybdique libre dans une eau de viande et qu'on l'infecte par du terreau, on voit se produire, au bout de quelque temps, une coloration bleue par la formation du molybdate de l'oxyde de molybdène; tel est d'ailleurs le cas aussi avec de l'acide phosphotungstique libre. Toutefois, comme les bactéries ne réduisent pas les sels de ces acides, pour la recherche de ces organismes cette réaction n'a pas grande valeur.

Mais il est remarquable que les ferments alcooliques, les ferments de l'acétate d'éthyle et l'*Oidium lactis* possèdent la propriété de transformer, en présence de l'air, l'acide molybdique en sel bleu (molybdate de l'oxyde de molybdène) à un degré beaucoup plus fort que les bactéries, ce qui donne lieu à l'expérience suivante.

Dans un flacon contenant une gélatine à extrait de malt, déjà refroidie mais encore liquide, on introduit une petite quantité, p. ex. 0,5 % d'acide molybdique pulvérisé et sec, on agite et on déverse sans tarder en plaque. Quand on inocule par traits les espèces de microorganismes mentionnées, on observe qu'au-dessous des végétations la gélatine

prend, au bout de quelques jours, une couleur indigo-bleu foncée. Ici aussi il n'est pas possible d'employer les sels molybdiques: l'expérience ne réussit qu'avec l'acide molybdique libre. Les ferments lactiques et acétiques que l'on trouve en si grande quantité dans la levûre de boulanger ne donnent pas cette réaction. Ce n'est donc pas un processus de réduction ordinaire, mais il semble qu'il repose sur l'action d'un produit de secrétion encore inconnu.

V. Expériences de réduction avec des substances colorantes.

C'est un fait bien connu que des substances colorantes organiques, comme les sulfonates de l'indigo, le bleu de méthylène, le tournesol et bien d'autres encore, sont transformées en combinaisons incolores par un grand nombre de bactéries et reprennent à l'air leur couleur première. Le lait convient particulièrement bien pour la démonstration de ces transformations, quand on y ajoute p. ex. du tournesol ou de l'indigo et qu'on le laisse s'aigrir ou se gâter dans des tubes à réaction profonds. La consommation d'oxygène peut être mesurée approximativement par l'épaisseur de la couche colorée qui se trouve au-dessus du lait caillé et décoloré, et qui indique jusqu'à quelle profondeur l'air y pénètre. De même le bleu de Prusse et le bleu de Turnbull, formés par précipitation dans du bouillon de viande, sont transformés en corps incolores par plusieurs espèces de bactéries, et redeviennent bleus à l'air. Les réactions que l'on rencontre à ce dernier propos sont surprenantes et méritent un examen plus approfondi.

En outre, la plupart des bactéries sont capables de former une substance colorante bleu intense aux dépens du ferricyanate ferrique brun. La réaction est bien appropriée pour des cultures sur plaques et s'opère comme suit. A de la gélatine au bouillon de viande on ajoute un peu de citrate d'ammonium, de pyrophosphate de fer citri-ammoniacal et du ferricyanate de potassium; de cette façon on obtient, après solidification, une plaque jaunâtre, presque absolument inoffensive pour les microbes. Quand on y verse de l'eau de canal on reconnaît en premier lieu les formes de *Coli* et les formes voisines à la couleur bleu intense de leurs colonies. Petit à petit on voit aussi se colorer les colonies moins actives, de sorte que cette méthode aussi permet d'estimer d'une manière assez précise le degré d'intensité du pouvoir réducteur des diverses

espèces. Mais nous ne savons pas encore bien à quel phénomène biochimique ce processus doit être attribué.

Chez les ferments alcooliques la fonction réductrice des substances colorantes est faible ou absente. Toutefois, par l'emploi d'une grande quantité de levure, le bleu de méthylène peut être décoloré. Ce pouvoir est lié ici au protoplasme d'une façon analogue à la fonction alcoolique, ainsi qu'il résulte du fait que chez la „Dauerhefe" de MM. Buchner et Rapp [1]), qui ne peut pas croître mais bien provoquer une fermentation, la fonction réductrice du bleu de méthylène existe encore.

Si l'on tient à attribuer à un enzyme la fonction réductrice de la cellule de levûre, comme on le fait souvent aujourd'hui pour la fonction alcoolique, rien ne s'y oppose, pourvu que l'on observe que le mot enzyme perd alors sa signification primitive.

Le meilleur exemple du fait que certaines bactéries chromogènes sont capables de décolorer les substances colorantes qu'elles ont elles-mêmes formées (ce que l'on appelle la „réaction caméléon") est fourni par *Bacillus pyocyaneus*, qui produit la pyocyanine. Le même phénomène s'observe d'ailleurs chez *B. viridis* et *B. indigoferus*.

La plupart des autres bactéries pigmentaires chromogènes, comme *B. cyanogenus* du lait bleu, *B. violaceus* qui est si abondant dans les eaux sales et *B. prodigiosus*, ne réduisent pas le pigment qu'elles préparent.

Chez les formes chromatophores, c. à d. chez ces espèces dont la substance colorante n'est pas cédée au milieu ambiant, mais reste liée au protoplasme, on n'observe évidemment jamais de réduction du pigment.

V. La réduction des sulfates avec formation de H^2S, soufre, sulfites, thiosulfates et tétrathionates.

A. La réduction des sulfates en général.

Les deux phénomènes de réduction les plus importants, continuellement en train dans notre entourage dans ce qu'on appelle la „minérali-

---

[1]) On peut se la procurer chez M. Schröder, fabricant de levûre, Landwehrstrasse, à Munich.

sation" des substances organiques, sont la réduction des nitrates, dont il vient déjà d'être brièvement question, et celle des sulfates.

La réduction des sulfates peut être „indirecte", — terme qui sera expliqué tout à l'heure, — ou „directe".

Le dernier processus, particulièrement intéressant par son ubiquité et son intensité, est de la nature d'une vraie fermentation. Son étude rencontre de grandes difficultés, parce que les bactéries qui le produisent appartiennent aux „anaérobies", sont très sensibles aux changements des circonstances extérieures, et ne peuvent être obtenues que très difficilement en cultures pures. Comme il est important de connaître avec précision les conditions vitales de ces organismes, j'ai entrepris sur cette question, avec le concours de M. A. van Delden, un examen soigneux et de longue durée.

Mais avant de communiquer les résultats de ces recherches, il est nécessaire de faire quelques observations sur la „réduction indirecte" des sulfates. Il s'agit d'une fonction très faiblement développée, malgré des conditions nutritives très avantageuses, chez divers microbes aérobies ou anaérobies sporogènes. J'ai cru tout d'abord que l'hydrogène sulfuré, qui s'y formait, devait être mis tout entier sur le compte du soufre combiné dans les matières albuminoïdes contenues dans la nourriture; mais j'ai reconnu qu'il n'en est pas ainsi, et qu'il y a réellement des sulfates qui disparaissent, apparemment parce qu'ils participent à la construction du protoplasme, riche en soufre, des corps de ces microbes, décomposés après leur mort avec dégagement d'acide sulfhydrique ou d'autres sulfures. On voit par là que dans ce cas le H^2S est en fait formé aux dépens des matières albuminoïdes, mais ces dernières ont dû être formées d'abord à l'aide des sulfates, de sorte que ce phénomène mérite bien le nom de „réduction indirecte" des sulfates.

Je recommande les deux expériences suivantes pour l'observation de cette forme de la réduction.

B. Putréfaction de la fibrine avec ou sans sulfates

Quand on introduit dans deux petits ballons un peu de fibrine finement divisée, qu'on la mélange avec de l'eau pour en former une pâte, qu'on y ajoute 0,02 % K^2HPO^4 et 0,001 $Mg\,Cl^2$ et en outre à un des ballons 0,02 % $MgSO^4$, qu'on infecte enfin par du terreau et qu'on cultive à 35° C., on observe ce qui suit.

Au bout de deux ou trois jours du papier au plomb, suspendu dans le col des ballons, se colore en noir dans le ballon à $MgSO^4$, mais est resté blanc dans le ballon sans sulfate. La „réduction du sulfate" est donc certaine, mais elle est si faible que la quantité qui a disparu ne dépasse pas $^1/_{20}$ % $MgSO^4$. Les myriades de microbes ont absorbé le sulfate et leurs cadavres se décomposent avec production de sulfides. Quelques jours plus tard le ballon à fibrine sans sulfate commence aussi à dégager fortement H^2S, ce qui prouve qu'à ce moment le soufre de la fibrine elle-même est mis en liberté à l'état de sulfure.

Comme ce phénomène s'observe aussi bien quand on infecte avec du terreau pasteurisé qu'avec du terreau frais, il est évident qu'il est produit par des bactéries sporogènes.

C. Formation indirecte de sulfides par Coli et Aërogenes.

J'ai fait voir antérieurement [1]) que, moyennant une nutrition et une aération actives, les bactéries de fermentation des groupes *Coli* et *Aërogenes*, universellement répandues, sont capables de produire, aux dépens des matières albuminoïdes, des sulfides qui transforment en sulfure le carbonate de plomb. L'expérience suivante prouve que ces bactéries peuvent former également une petite quantité de sulfide, par voie indirecte, aux dépens de sulfates. On met un peu de carbonate de plomb entre deux filtres, que l'on place dans une cuvette en verre; on prépare ainsi deux de ces cuvettes; dans l'une on verse un peu d'une solution nutritive de la composition suivante:

H^2O	100
Asparagine	0,5
Saccharose.....	5
K^2HPO^4	0,02
$MgCl^2$	0,01

et dans l'autre un peu de la même solution où l'on a remplacé $MgCl^2$ par $MgSO^4$.

A la surface des filtres on trace des traits inoculatoires avec *Coli* et *Aërogenes* et on cultive à 28° C. Au bout de un à deux jours on observe que sur les filtres avec $MgSO^4$ les traits de *Coli* sont devenus brun pâle,

[1]) Formation de l'hydrogène sulfuré dans les canaux. Ces *Archives*, (2), 4, 1, 1901.

ceux de *Aërogenes* brun foncé, tandis que sur les filtres à $Mg\,Cl^2$, pour le même développement, les traits sont restés incolores. Comme les diverses variétés de *Coli* et *Aërogenes* se comportent différemment, l'expérience ne réussit pas toujours avec la même netteté.

L'explication du phénomène est la même que dans le cas précédent.

D. La réduction directe des sulfates par des spirilles.

Comme cause de la „réduction directe" des sulfates dans la boue de nos canaux et fossés, j'ai découvert en 1894 une petite espèce de spirille anaérobie, à laquelle je donnai le nom de *Spirillum desulfuricans* [1]). Comme cet organisme ne présente généralement qu'un tour de spire et est très petit, on doit le rattacher au genre *Microspira* que M. Migula a établi depuis. Des recherches ultérieures ont appris que la réduction des sulfates dans l'eau de mer est également produite par une *Microspira*, obtenue en culture pure pour la première fois par M. A. van Delden et qui reçut le nom de *Microspira aestuarii*, parce qu'elle habite à proprement parler les bas-fonds (en hollandais „wadden") et les alluvions („schorren") de notre côte [2]).

Quiconque connaît nos côtes argileuses sait que le sol en est coloré en noir par du sulfure de fer, jusqu'à une profondeur assez grande, *inconnue* d'ailleurs; cette substance est le produit de l'activité de *M. aestuarii* et se forme par la réduction de $Fe\,SO^4$ ou de $Ca\,SO^4$ en présence d'un sel de fer. Les conditions vitales des formes d'eau douce et marines sont à peu près les mêmes; la différence principale est un pouvoir réducteur plus grand chez *M. aestuarii*, qui est capable de former 925 mgr. de H^2S par litre, correspondant à 2240 mgr. de SO^3, tandis que *M. desulfuricans*, à pouvoir beaucoup plus faible, ne peut former que 246 mgr. de H^2S tout au plus, ce qui revient à 580 mgr. de SO^3 par litre. Une seconde différence capitale consiste en ceci, que *M. desulfuricans* ne peut supporter que de 0 à environ 2 % $NaCl$ dans son milieu nourricier, tandis que *M. aestuarii* en supporte de $1^1/_2$ à 6 %. Ces nombres prouvent donc que dans une eau saumâtre, contenant de $1^1/_2$

---

[1]) Le *Spirillum desulfuricans*, agent de la réduction des sulfates. Ces *Archives* 29, 233, 1896.

[2]) A. van Delden, Beitrag zur Kenntniss der Sulfatreduction durch *Microspira*. *Centralbl. f. Bacteriol.* 2te Abt. Bd. 11, pg. 81, 1903.

à 2 % de sel marin, les deux formes peuvent exister côte à côte. Pour ce qui regarde la nourriture organique, les conditions vitales des deux espèces sont sensiblement les mêmes. De nombreuses expériences ont appris que la vie de nos spirilles peut être entretenue à l'abri de l'air par les substances alimentaires les plus diverses, y compris la cellulose en décomposition; voilà pourquoi dans la nature on peut observer une formation de sulfures partout où des matières organiques se trouvent à côté de sulfates, c. à d. presque partout. Nous avons reconnu que les lactates et les malates sont des sources de carbone particulièrement avantageuses, et que comme sources d'azote surtout l'asparagine et la peptone se laissent facilement assimiler. Comme solutions nutritives complètes je recommande surtout les liquides suivants: Pour *M. desulfuricans*:

Eau de conduite ou de canal. .	100
Lactate de sodium	0,5
Asparagine.....	0,1
K^2HPO^4.....	0,05
$MgSO^4.7H^2O$	0,1
Sel de Mohr.....	0,01—0,02

et pour *M. aestuarii*:

Eau de conduite	100
$NaCl$.....	3
K^2HPO^4.....	0,05
Lactate de sodium.....	0,5
Asparagine	0,1
$MgSO^4.7H^2O$.....	0,25—0,4
Sel de Mohr.....	0,02—0,01.

Par suite du phosphate de potassium ces mélanges ont une réaction légèrement alcaline; ils sont troubles par un précipité de phosphate de fer et de chaux. On doit faire les expériences dans des flacons pas trop petits, à bouchon de verre fermant hermétiquement, et complètement remplis pour éviter autant que possible le contact de l'air.

Le processus de réduction qui s'y opère a lieu de la manière suivante, ainsi que les déterminations quantitatives de l'anhydride carbonique et de l'hydrogène sulfuré nous en ont donné la certitude:

$$2\,C^3H^5NaO^3 + 3\,Na^2SO^4 = 4\,Na^2CO^3 + 2\,CO^2 + 3\,H^2S + 2\,H^2O.$$

Ce processus est exothermique et donne lieu à un dégagement de 42,7 cal., soit 0,1 cal. par gr. de Na^2SO^4 réduit.

On commence l'expérience avec un peu de vase de canal ou de mer. Pour être certain de la réussite de l'expérience on peut ajouter au flacon un peu de sulfite de sodium, mais ce n'est pas indispensable. Quand la formation de H^2S a duré assez longtemps, dix jours par exemple, pour que plus de la moitié de la quantité de sulfate disponible soit décomposée, on transporte une gouttelette de la culture dans un flacon contenant la même nourriture, mais stérilisée et où l'on n'a pas introduit de sulfite. On répète les transports et bientôt on obtient un processus d'allure très constante. L'examen bactériologique a du reste fourni à ce propos un résultat très remarquable. Par transport sur une plaque de gélatine à bouillon de viande, où *Microspira desulfuricans* ne peut se développer puisqu'il est anaérobie, les réductions grossières par cette dernière espèce fournissent toujours une culture pure d'une variété déterminée de *Coli* [1]), tandis que les cultures grossières de *M. aestuarii*, transportées sur une gélatine à bouillon de viande avec 3 % *NaCl*, où *M. aestuarii* ne peut pas non plus se développer comme anaérobie, donnent exclusivement un *Micrococcus* particulier.

Ni cette forme de *Coli*, ni le *Micrococcus* ne peuvent réduire les sulfates directement, mais ce sont les seuls microbes qui, dans la lutte pour l'existence, peuvent l'emporter sur les autres organismes aérobies, qu'ils refoulent donc, et ce sont eux qui enlèvent l'oxygène des solutions nutritives d'une façon si complète que les microspirilles de la réduction des sulfates peuvent s'y développer vigoureusement.

Pour obtenir ces derniers organismes en culture pure, on peut se servir des liquides mentionnés, mélangés avec 10 % de gélatine, mais on doit y ajouter en outre un corps avide d'oxygène. A cet effet on peut employer avec avantage une quantité de H^2S plus que suffisante pour enlever presque tout l'oxygène dissous (voyez pag. 134); mais, comme dans ces circonstances il n'est pas permis de faire usage d'un sel de fer comme indicateur, pour reconnaître les colonies productrices de H^2S, l'emploi de Na^2SO^3 par M. VAN DELDEN constitua un grand progrès.

Mais même dans ces conditions la culture pure de nos spirilles est difficile, parce que ce ne sont jamais des germes isolés qui se développent, mais des agrégats de ces germes, et l'on conçoit que ces agrégats

---

[1]) C'est là ce qui a fait croire à M. SALTET (Handel. 7e Congres, Haarlem 1899, pg. 378) que c'est *Coli* qui provoque la réduction des sulfates.

contiennent presque toujours quelques individus de *Coli* ou du *Micrococcus*.

Il s'ensuit que, quand on inocule les cultures grossières pour la première fois dans la gélatine, les colonies qui, par la formation de sulfure de fer, prouvent qu'elles contiennent des spirilles actifs, ne sont jamais pures mais contiennent aussi le *Coli* ou le microcoque. Pourtant, si l'on effectue un nouveau transport de ces colonies sur la gélatine de culture, au fond d'une éprouvette profonde, il y a de grandes chances de voir se développer ici ou là un agrégat de spirilles tout à fait pur, ce que l'on reconnaît d'ailleurs à la coloration noire intense, produite dans ce cas par la colonie. Nous sommes réellement parvenus de cette manière à purifier *M. desulfuricans* aussi bien que *M. aestuarii*, et à les conserver à l'état pur par des transports réguliers à l'intérieur de la gélatine nourricière.

Les expériences de réduction faites avec ces cultures pures sont surtout intéressantes parce qu'elles commencent bientôt et sont beaucoup moins dépendantes de la nourriture que les cultures grossières; cela provient évidemment de l'absence d'espèces microbiennes ennemies, comme les bactéries putréfiantes et les ferments butyriques, qui refoulent si aisément ces spirilles des cultures grossières, p. ex. dans l'eau de viande et dans les solutions sucrées. Dans des flacons remplis de bouillon de viande, avec une trace de sel de Mohr comme indicateur, les cultures pures montrent à 30° C. la réduction des sulfates déjà au bout de 24 heures. Ce n'est donc pas tant la grande sensibilité des spirilles réducteurs pour de hautes concentrations des substances organiques que l'influence des microbes antagonistes, mieux adaptés que les spirilles à ces hautes concentrations, qui explique pourquoi la réduction des sulfates dans des expériences de laboratoire est restée si longtemps obscure.

Enfin, j'ajouterai encore que *M. desulfuricans*, aussi bien que *M. aestuarii*, transforment les sulfites et les thiosulfates ($Na^2S^2O^3$) en H^2S encore plus facilement que les sulfates, et que la présence de nitrates et de nitrites empêche complètement tous ces processus.

La grande quantité de H^2S, continuellement produite dans la nature par les microbes réducteurs des sulfates, entretient comme on sait une flore et une faune microbiennes très riches et très remarquables. Cette substance est en outre le point de départ de bien d'autres phénomènes de réduction encore, soit qu'elle agisse directement et décolore p. ex. des substances colorantes, comme le bleu de méthylène, soit qu'elle

commence par être plus ou moins complètement oxydée. Dans ce dernier cas elle donne naissance à du soufre libre, aux thiosulfates ($S^2O^3Na^2$), aux sulfites (SO^3Na^2), aux tétrathionates ($S^4O^6Na^2$), ou enfin elle régénère les sulfates eux-mêmes. Tous ces corps donnent lieu à des processus très intéressants, que nous avons appris à connaître seulement dans les derniers temps.

Ces corps peuvent du reste se comporter de deux façons différentes. En premier lieu, ils peuvent retourner à l'état d'acide sulfhydrique. En second lieu, leur oxydation peut fournir l'énergie nécessaire aux microbes intéressés pour se servir exclusivement d'acide carbonique comme source de carbone, c. à d. pour réduire cet acide carbonique et le transformer donc en des combinaisons plus riches en carbone.

Ces deux biochimismes seront traités successivement; commençons par la biogenèse des sulfures. Tandis que la propriété de réduire les sulfates appartient au groupe bien déterminé de *Microspira*, il n'en est pas de même de la formation de H^2S aux dépens des combinaisons inférieures du soufre et de l'oxygène, ou aux dépens du soufre même, qui sont aisément transformés en sulfures par un grand nombre d'espèces de microbes. Voici quelques cas principaux.

VII. Formation de sulfures aux dépens d'oxydes inférieurs du soufre et du soufre lui-même.

A. La réduction des sulfites par la bactérie des sulfites.

En isolant les spirilles réducteurs des sulfates nous avions remarqué de temps en temps que notre gélatine de culture contenait quelques colonies, où s'amassaient de grandes quantités de soufre libre. Dans certains cas nous avions constaté le même phénomène dans des expériences, à l'aide des chambres de verre, pour observer des mouvements ou des lignes de respiration. Enfin nous avons reconnu que dans ce phénomène agit une espèce de bactérie particulière, qui possède les deux propriétés remarquables suivantes. Moyennant une nutrition carbonée convenable, elle réduit les sulfites à l'état d'hydrogène sulfuré, et, si l'on permet une aération modérée, elle oxyde le H^2S avec dépôt de soufre. Ces réactions peuvent donc être représentées par les deux formules suivantes:

$$\text{I. } C^3H^5NaO^3 + 2\,Na^2SO^3 = CO^3NaH + 2\,CO^3Na^2 + 2\,H^2S.$$

$$\text{II. } 2\,H^2S + O^2 = 2\,H^2O + S^2.$$

Cette bactérie est „anaérobie" (fortement microaérophile); elle ne se laisse pas cultiver à l'air libre et dans des tubes profonds elle donne, dans la gélatine à lactate et asparagine, à quelque distance de la surface un niveau de soufre très remarquable. On constate que ce soufre n'est déposé à l'état de gouttelettes que dans l'intérieur des colonies, qui sont constituées par de petits bâtonnets courts et mobiles.

Ils n'y a que quelques bactéries dont le corps même contient des gouttes de soufre. Elles ne produisent pas de spores et ne liquéfient pas la gélatine.

B. Autres microbes qui peuvent transformer les sulfites en sulfides.

La propriété de réduire les sulfites n'appartient pas exclusivement à la bactérie des sulfites; il semble que tous les microbes qui forment aisément H^2S aux dépens du soufre et des thiosulfates la possèdent. Il est du moins certain qu'il en est ainsi pour les levures actives, c. à d. celles de la bière, du vin et du pain (*Saccharomyces cerevisiae, S. ellipsoideus, S. panis*), et pour les bactéries du groupe *Coli*.

Vu la facilité avec laquelle les sulfites absorbent l'oxygène de l'air pour s'oxyder à l'état de sulfates, les expériences ne peuvent pas se faire sur plaques mais doivent être faites à l'abri de l'air, donc dans des liquides ou au fond de tubes à réaction profonds.

Avec la levure on réussit le plus facilement en ajoutant 0,1 % Na^2SO^3 à une solution à 10 % de sucre de canne, que l'on fait vivement fermenter. Le papier au plomb permet de constater le dégagement de H^2S.

On peut examiner le groupe *Coli* au moyen d'un mélange dont la composition est

Eau	100
Glucose	5
Asparagine	0,1
K^2HPO^4	0,01
SO^3Na^2	0,05.

Au bout de 24 heures de culture à 28° C. le papier au plomb, suspendu au-dessus du liquide dans le col du ballon, se colore en noir.

Le même mélange à gélatine et 0,01 % de sel de Mohr comme indicateur, introduit dans des tubes profonds, se colore en noir au bout de

quelques jours, quand on y sème le *Coli* à la surface ou quand y introduit le même microbe à l'intérieur.

C. Formation de sulfides aux dépens de thiosulfates ou du soufre.

Quand on remplace dans les dernières expériences le sulfite (Na^2SO^3) par du thiosulfate ($Na^2S^2O^3$), on constate que le dégagement de H^2S est encore plus vif. Le processus change d'ailleurs en même temps de nature car, bien que l'on n'observe aucune séparation de soufre, on doit néanmoins admettre que du soufre se sépare réellement pour être immédiatement transformé en H^2S. Le sulfite produit restant peut alors subir à son tour la désoxydation dont il a été question à propos de cette substance même. Les raisons pour lesquelles on se figure le phénomène de la sorte sont les suivantes. *En premier lieu,* par la séparation de soufre du thiosulfate il se dégage de la chaleur, ce qui fait que cette scission peut être utile comme source d'énergie et peut aisément avoir lieu. *En second lieu,* en présence de la nourriture organique nécessaire, plusieurs bactéries transforment S en H^2S (ou un autre sulfure), de sorte qu'il n'est pas nécessaire que le soufre, séparé du thiosulfate, devienne visible comme tel.

Ces faits donnent lieu à diverses expériences, dont je citerai les suivantes.

Expérience aux vibrions. A de la gélatine au bouillon de viande ordinaire on ajoute $\frac{1}{2}$ % $Na^2S^2O^3$ ou 2 % de fleur de soufre et un peu de pyrophosphate de fer citri-ammoniacal des pharmaciens comme indicateur; après la coulée et la solidification de la plaque on y verse de l'eau de canal, dont on enlève ensuite l'excès et on cultive à 23° C. Au bout de quelques jours on voit s'y développer le mélange ordinaire de bactéries, où les colonies de vibrions deviennent brun-noir par la formation de FeS, tandis que celles des bactéries qui produisent moins énergiquement H^2S, comme *Coli,* se présentent avec une teinte brun-clair. Contre toute attente, on observe que cet FeS ne s'oxyde que très lentement à l'air, et c'est là ce qui donne à l'expérience son élégance. Cette oxydation se produisant toutefois, les colonies dont le pouvoir de former H^2S est faible restent incolores.

Pour plus de simplicité, nous ne parlons ici que de H^2S, mais il se peut fort bien qu'il se produise encore d'autres sulfides; cela ne fait toutefois aucune différence en principe.

Cette expérience peut servir à prouver que sur des restes d'animaux en putréfaction les vibrions sont beaucoup plus nombreux que dans le sol ou dans l'eau de canal brute, et qu'il est possible d'accumuler ces organismes en introduisant la matière à examiner dans des solutions de peptone ou dans un bouillon de viande.

Dans mon laboratoire on prouve ainsi, avec grande certitude, l'existence dans notre eau de canal d'une espèce de vibrion, différente de *Vibrio proteus*, et à laquelle nous donnons le nom de *Vibrio devorans*, eu égard à la façon caractéristique dont elle ronge les plaques de gélatine.

Expériences avec des levures et avec des bactéries du groupe Coli. Les expériences précédemment décrites, relatives à la formation de H^2S, aux dépens de sulfites, par des levures alcooliques et par le groupe *Coli*, peuvent être rendues beaucoup plus convaincantes encore en remplaçant le sulfite par de la fleur de soufre ou par un thiosulfate. Surtout la présence des deux substances nommées en dernier lieu dans des fermentations alcooliques intenses donne lieu à une formation énergique de sulfide ou de H^2S.

En vertu de ce qui précède, il est donc tout naturel que la vase des canaux, mélangée de fleur de soufre, dégage un torrent de H^2S, surtout quand on y ajoute en outre 0,01 % K^2HPO^4 et une source de carbone, p. ex. de la cellulose (l'azote y est déjà présent en quantité suffisante).

VII. La question de l'existence d'enzymes réducteurs spécifiques, l'„Hydrogénase" et la Réductase".

Quand on fait un extrait de levure de boulanger ou de levure de bière au moyen d'alcool à 50 %, la cellule meurt; si l'on introduit maintenant un peu de fleur de soufre dans l'extrait filtré, clair et sans cellules, on constate qu'il s'en dégage un peu de H^2S. En abandonnant l'extrait à lui-même ou en le chauffant on observe qu'il perd rapidement cette propriété. Il paraît donc que dans ce cas aussi la partie du protoplasme vivant, d'où provient l'hydrogénation, est quelque peu soluble, et il est recommandable de lui donner le nom d'„hydrogénase" [1]).

Il n'est pas impossible que l'on parvienne un jour à prouver l'exis-

[1]) L'ingénieur M. Rey Pailhade, qui a découvert cet enzyme, l'a appelé „philothion". Sur un corps d'origine organique hydrogénant le soufre à froid, *Comptes rendus*, 106, 1683, 1888.

tence d'une hydrogénase dans les bactéries considérées dans ce travail. Il ne peut toutefois pas être question ici d'un enzyme soluble, tel que la diastase ou la trypsine, — dans tous les cas la substance est insoluble pour de beaucoup la plus grande partie. Il paraît que c'est un élément constitutif du protoplasme dont elle ne se laisse pas séparer. Aussi, dans l'étude ultérieure de la fonction réductrice devra-t-on nécessairement prendre comme point de départ la cellule vivante elle-même. De cette manière seulement la fonction sera connue dans toute son étendue, mais non par une préparation de quelques parties mourantes ou mortes du protoplasme, enlevées à la cellule par de rudes procédés chimiques, où la fonction dont il s'agit ne peut être que difficilement démontrée et dont l'étude ne peut conduire qu'à des conceptions défectueuses du mécanisme de la vie. Ce n'est que dans le cas où il est possible d'extraire de la cellule une substance active, de telle façon que le processus qui se produit sous l'action de cette substance soit plus intense et plus parfait que sous l'action des cellules elle-mêmes, que l'isolement en a quelque importance. Cependant, pour ce qui regarde les enzymes ordinaires solubles, même dans ce cas l'utilité de leur isolement n'est pas bien grande, car les préparations obtenues sont généralement si impures que quelques impuretés de plus ou de moins sont presque sans influence.

Il n'a pas été possible de déceler l'„hydrogénase" dans des levures ou des bactéries tuées au chloroforme ou à l'alcool. Cet enzyme „meurt" donc avec le protoplasme; mais la possibilité de conserver l'activité d'une petite portion par un extrait alcoolique fait avec précaution prouve que la vie s'y maintient avec plus de ténacité que dans le „protoplasme moyen."

Tout ce qui vient d'être dit ici de l'hydrogénase s'applique d'une manière correspondante à cette partie du protoplasme qui possède la propriété d'enlever de l'oxygène, et que l'on pourrait donc qualifier de „réductase". Mais à propos de cette dernière substance on n'est pas encore parvenu à démontrer son action en dehors de la cellule vivante; aussi certains auteurs considèrent-ils cette forme de la fonction réductrice comme un critérium spécifique de la vie et rejettent-ils toute idée d'enzyme.

VIII. Réduction de l'anhydride carbonique par des bactéries incolores, avec le soufre, l'hydrogène sulfuré, un thiosulfate ou un tétrathionate comme source d'énergie.

M. Winogradsky a prétendu que les ferments de la nitrification emploient l'énergie, mise en liberté par l'oxydation des sels ammoniacaux en nitrites et des nitrites en nitrates, pour la réduction de l'anhydride carbonique afin de se procurer le carbone nécessaire à la nutrition. Je n'ai pas pu me convaincre de l'exactitude de cette assertion, mais j'ai fait voir dernièrement [1]) que M. Winogradsky n'a pas remarqué l'existence, dans les liquides nitrifiants, d'un microbe (*Bacillus oligocarbophilus*) qui se nourrit du carbone organique contenu dans l'air du laboratoire.

C'est à ce microbe, dont la respiration fournit donc de l'énergie de la manière ordinaire, et non aux ferments de la nitrification, que l'on doit attribuer l'accumulation de carbone que l'on observe parfois dans les liquides nitrifiants de laboratoire. Aussi, dans une serre, où l'air est beaucoup plus pur, on n'observe qu'une très faible fixation de carbone atmosphérique, bien que la nitrification soit tout aussi énergique, à condition toutefois que les appareils de culture ne contiennent pas d'organismes verts.

Dernièrement M. Natanssohn [2]) a repris la question. Il a montré que l'oxydation de H^2S et de $Na^2S^2O^3$ dans l'eau de mer permet à certaines bactéries marines de réduire CO^2 et de s'en nourrir.

L'exactitude de cette observation, je puis l'affirmer et l'étendre par mes propres expériences.

J'ai reconnu tout d'abord que le phénomène se produit plus facilement encore dans l'eau douce que dans l'eau de mer et que les bactéries spécifiques de ce processus sont très répandues dans l'eau et dans la vase des canaux.

Les épreuves sont excessivement simples et élégantes.

A. Réduction de l'anhydride carbonique avec un thiosulfate, un tétrathionate ou H^2S comme source d'énergie.

Dans un ballon ordinaire avec libre accès de l'air on introduit la solution suivante:

---

[1]) *Centralbl. f. Bacteriologie*, 2te Abth. Bd. 10, pag. 33, 1903.

[2]) Ueber eine neue Gruppe von Schwefelbacterien. *Mitt. a. d. Zool. Station Neapel*, Bd. 15, H. 4, p. 655, 1903.

H^2O	100
$Na^2S^2O^3.5H^2O$	0,5
K^2HPO^4.....	0,02
$(NH^4)Cl$.....	0,01
$NaHCO^3$.....	0,1
$MgCl^2$.....	0,01;

on infecte avec une grande quantité d'eau ou de vase de canal et on cultive entre 25 et 30° C. Au bout de deux ou trois jours la surface se recouvre d'une fine couche de soufre, contenant une des bactéries dont il s'agit sous forme de bâtonnets courts et mobiles.

Par transport de la pellicule dans le même mélange mais sans vase, on obtient déjà au bout de 24 heures une magnifique culture, très riche en bactéries.

Dans le liquide de culture $Na^2S^2O^3$ peut être remplacé par $Na^2S^4O^6$ ou CaS, et le 0,1 % de bicarbonate de sodium par 0,05 % Na^2CO^3. Les réactions qui se produisent alors sont :

$$\text{I. } S^2O^3Na^2 + O = SO^4Na^2 + S$$
$$\text{II. } S^4O^6Na^2 + Na^2CO^3 + O = 2\,SO^4Na^2 + CO^2 + S^2$$
$$\text{et III. } H^2S + O = H^2O + S;$$

ces processus sont tous exothermiques et l'énergie qu'ils mettent en liberté produit la réduction de l'anhydride carbonique.

Quand on prend toutes les précautions nécessaires pour éliminer les dernières traces de substances organiques, l'expérience réussit tout aussi bien. Au contraire, l'addition de matières organiques les plus différentes aux liquides de culture entrave le développement de ce microbe remarquable. Aussi l'acide carbonique ne peut-il être remplacé ni par l'urée, ni par des oxalates ou des formiates.

Quand on traite la pellicule au benzène pour dissoudre le soufre, le benzène est rendu trouble par des gouttelettes d'eau où se rassemblent les bactéries. Ces dernières sont précipitées par l'alcool, qui dissout le benzène, et l'on constate alors que le nombre des bactéries est si considérable que l'on ne saurait douter de la réduction de l'anhydride carbonique pour la production de la substance organique accumulée dans la matière bactérienne.

Pour obtenir la bactérie en culture pure, on étend les cultures

liquides sur une plaque obtenue en mélangeant la solution décrite à de l'agar. Les colonies de bactéries productrices de soufre sont reconnaissables, au bout de deux ou trois jours, à la grande quantité de soufre qui s'y sépare et qui leur donne un aspect poussiéreux, ce qui n'a pas lieu chez les espèces concomitantes. Parmi ces dernières le *Vibrio devorans* déjà mentionné à la pag. 148 est remarquable, parce qu'on constate que la présence de soufre favorise son accumulation et que cette espèce, qui ne peut décomposer CO^2, se nourrit des cadavres des bactéries du soufre. Je propose de donner à cette dernière espèce le nom de *Thiobacillus thioparus*. C'est une bactérie en forme de bâtonnets courts, très sensible aux conditions extérieures, ne formant pas de spores, apparentée aux *Microspira*, et dont la figure de respiration est du type des spirilles.

B. Dénitrification avec S comme source d'énergie pour la réduction de CO^2.

L'expérience suivante, où l'oxydation du soufre aux dépens de KNO^3, c. à d. un processus de dénitrification inorganique, est la source d'énergie, n'est pas moins convaincante que les précédentes pour la réduction de CO^2 avec production de matière organique.

Un flacon bien bouché *et privé d'air* est rempli de:

Eau de canal...	100
Soufre [1].....	10
KNO^3.....	0,05
Na^2CO^3.....	0,02
$CaCO^3$.....	2
K^2HPO^4.....	0,02;

la culture se fait vers 28° C. L'eau et la vase de canal contiennent la bactérie qui, dans ces conditions, peut se nourrir de CO^2 comme source de carbone, c. à d. peut réduire CO^2 à l'état des combinaisons plus riches en carbone dont le corps des bactéries est constitué.

L'eau de canal contient d'ailleurs un peu de substance organique, favorable à la mise en train du processus dénitrificateur.

Au bout de quelques jours, on reconnaît au fort dégagement d'azote libre et d'anhydride carbonique que le processus a commencé, et l'on peut maintenant transporter dans un flacon fermé, rempli de:

[1]) Finement pulvérisé.

H^2O	100
Soufre	10
KNO^3	0,05
K^2HPO^4	0,02
$CaCO^3$	2
Na^2CO^3	0,01
$MgCl^2$	0,01,

où la transformation se poursuit modérément à 28° C., principalement suivant la formule

$$6\,KNO^3 + 5\,S + 2\,CaCO^3 = 3\,K^2SO^4 + 2\,CaSO^4 + 2\,CO^2 + 3\,N^2;$$

ce processus est de nouveau exothermique et donne lieu au dégagement de 659,5 cal., soit 1 cal. par gr. de KNO^3 employé.

Dans un flacon hermétiquement clos, d'une capacité de 210 cm³., 900 mgr. de KNO^3 disparaissaient en une douzaine de jours, en présence d'un excès de soufre et de craie. On introduisait le salpètre tous les deux ou trois jours par quantités de 100 à 200 mgr., quand on constatait que la quantité précédemment ajoutée avait disparu.

La quantité de soufre, correspondant au salpètre ainsi transformé, aurait du être de 0,4325 gr., pesée à l'état de $BaSO^4$. En réalité on ne trouvait que 0,283 gr. de $BaSO^4$. Il s'ensuit que la moitié à peu près du salpètre avait disparu d'autre manière, probablement par une dénitrification aux dépens de substances organiques faisant partie des bactéries elles-mêmes, vivantes ou mortes.

Le liquide superposé au soufre et à la craie qui se déposent dans les flacons, primitivement limpide comme de l'eau pure, se trouble peu à peu par suite du développement considérable des bactéries. Ce ne sont d'ailleurs pas seulement les bactéries actives dans le processus, et que j'appellerai *Thiobacillus denitrificans*, qui s'accumulent, mais on y reconnaît aussi en grand nombre le *Thiobacillus thioparus* dont je viens de parler, ainsi que quelques véritables saprophytes et parmi elles un petit spirille, un *Vibrio*, et le plus souvent aussi plusieurs individus de la bactérie dénitrifiante bien connue *Bacillus stutzeri* ou d'une forme voisine.

La présence de *Th. thioparus* prouve qu'à côté du sulfate il doit se former encore d'autres combinaisons sulfureuses dans le liquide. Il est aisé de démontrer que l'hydrogène sulfuré, dont on constate très tôt la présence, dès qu'il n'y a plus de salpètre, en fait partie. Il est proba-

ble que la substance organique des corps des bactéries, qui peut donner lieu à une importante dénitrification, comme je viens de le dire, est en même temps le point de départ pour cette formation d'acide sulfhydrique.

La facilité avec laquelle se produit ce dernier phénomène, alors qu'au commencement il n'y avait en présence aucune autre source de carbone que l'anhydride carbonique, en fait à coup sûr un processus naturel des plus importants, constituant un grand facteur dans la formation de H^2S, présent en si grande quantité dans la vase marine, là où la profondeur de l'eau n'est pas bien grande.

Il est plus difficile d'obtenir une culture pure de la bactérie du soufre dénitrifiante qu'une pareille culture de l'espèce oxydante ordinaire, parce qu'il ne se développe que fort peu de germes sur les terrains de culture solides. Comme notre bactérie possède aussi la propriété d'oxyder un thiosulfate à l'air avec séparation de soufre, bien qu'à un degré beaucoup plus faible que la dernière espèce, on peut se servir, pour la composition du terrain de culture, de la même recette qui a été donnée à propos de *Th. thioparus*, savoir:

Eau	100
$Na^2S^2O^3$	0,5
K^2HPO^4	0,01
$NaHCO^3$	0,02
Agar	2.

Sur ce terrain de culture les deux bactéries du soufre sont faciles à distinguer. Alors que *Th. thioparus* forme de petites colonies, complètement enterrées sous le soufre et faisant par là l'effet d'une poussière jaune, *Th. denitrificans* est caractérisé par de grandes colonies très minces, étalées, presque limpides, où le soufre mis en liberté ne s'observe qu'en petite quantité et produit un trouble peu apparent, formé de petites gouttelettes.

Par des transports répétés sur le même terrain, *Th. denitrificans* ne se conservait que pendant quelques opérations; il finissait par disparaître à cause d'une force végétative trop faible. Mais il est si facile d'isoler cette espèce des cultures accumulatrices, qu'il semble superflu de conserver les cultures pures.

Par inoculation sur une plaque de gélatine à l'eau de viande, étendue d'un volume égal de gélatine à l'eau pure et mélangée de 0,25%

$Na^2 S^2 O^3$, *Th. denitrificans* forme des colonies, petites il est vrai, mais mettant beaucoup de S en liberté; cela est d'autant plus remarquable que sur ce terrain *Th. thioparus* ne croît pas du tout.

Pour terminer cet aperçu je ferai encore remarquer que dans quelques cas j'ai réussi à faire des expériences de dénitrification en flacons fermés, où l'énergie était fournie par $Na^2 S^2 O^3$ ou $H^2 S$ et où $Na^2 CO^3$ faisait l'office de source de carbone; je ne parvins cependant pas à donner par transports successifs une allure régulière à ce processus, ni à déterminer avec certitude les microbes actifs (appartenant probablement aux spirilles).

Conclusion.

Résumant tout ce qui précède, nous arrivons à l'aperçu suivant.

Les réductions produites par des microbes peuvent être basées sur une désoxydation ou sur une hydrogénation. Pour les substance actives dans ces phénomènes, c. à d. pour ces parties constitutives du protoplasme (endoenzymes) qui sont le siège de ces actions, je recommande les noms „réductase" et „hydrogénase". Ce ne sont toutefois pas des enzymes ordinaires, puisqu'ils deviennent inactifs sous l'action des anesthétiques.

Au lieu des sélénites et tellurites vénéneux, il vaut mieux ajouter 0,1 % de tellurate de potassium ($Ke^2 Te O^4$), un poison assez faible, à de la gélatine ou de l'agar au bouillon, pour obtenir un terrain où les bactéries aérobies se développent bien; en même temps la différente intensité avec laquelle le tellure noir est séparé constitue une bonne mesure du pouvoir réducteur. Le groupe *Coli* et les vibrions sont sous ce rapport apparemment les plus actifs. Les levures et les moisissures ne réduisent pas les tellurates.

Différentes espèces de levures et *Oidium lactis* réduisent l'acide molybdique libre à l'état de sel bleu.

Les sels ferriques organiques sont encore mieux appropriés que les sels ferreux pour démontrer la formation de sulfures ou de sulfides sous l'action des microbes aérobies. Le FeS ainsi formé est très stable à l'air, surtout dans de la gélatine au bouillon.

La réduction des sulfates en $H^2 S$, opérée par les microbes anaérobies:

Microspira desulfuricans dans l'eau douce et *M. aestuarii* dans l'eau de mer, donne lieu à une flore et à une faune microbiennes très riches en espèces, adaptées à H^2S; de plus, après la réduction de H^2S à l'état de soufre élémentaire, de sulfite (Na^2SO^3), de thiosulfate ($Na^2S^2O^3$) ou de tétrathionate ($Na^2S^4O^6$), elle permet de nouveaux processus réducteurs dont ces substances sont le point de départ.

Le soufre, les sulfites et les thiosulfates sont transformés très facilement en H^2S par *M. desulfuricans* et *M. aestuarii*, de même que par plusieurs autres microbes, tant anaérobies qu'aérobies, surtout par des bactéries du groupe *Coli* et des vibrions.

Ces recherches conduisirent à la découverte d'une bactérie anaérobie non sporogène, produisant H^2S aux dépens de sulfites et oxydant cet H^2S à l'état de soufre par une faible aération. Cette espèce appartient probablement au genre *Thiobacillus*, mais elle a besoin d'une source organique de carbone pour se nourrir.

L'eau et la vase de canal contiennent en abondance deux espèces de bactéries, capables d'enlever leur nourriture carbonique à l'anhydride carbonique dans l'obscurité; elles doivent donc réduire CO^2. Chez l'une d'entr'elles, *Thiobacillus thioparus*, l'énergie nécessaire à cette réduction est fournie par l'oxydation de H^2S en S ou de $Na^2S^2O^3$ ou $Na^2S^4O^6$ à l'état de Na^2SO^4 et S; chez l'autre, *Th. denitrificans*, l'énergie est empruntée à l'oxydation de S par la réduction d'un nitrate en N libre, à l'abri de l'air (dénitrification), suivant la formule:

$$6\,KNO^3 + 5\,S + 2\,CaCO^3 = 3\,K^2SO^4 + 2\,CaSO^4 + 2\,CO^2 + 3\,N^2.$$

Dans ce processus, qui est exothermique, le nitrite n'est pas reconnaissable, ou ne l'est que passagèrement. Dès que le KNO^3 est consommé, il se forme H^2S qui peut lui-même donner lieu à une dénitrification. Dans la boue de nos canaux il se forme donc toujours des substances organiques (corps bactériens), même dans l'obscurité, en présence de soufre ou d'hydrogène sulfuré. La même remarque s'applique à la vase marine.

L'énergie nécessaire à la réduction des sulfates est empruntée, tout comme dans la dénitrification ordinaire, à la nourriture organique, p. ex. à un lactate suivant la formule:

$$2\,NaC^3H^5O^3 + 3\,Na^2SO^4 = 3\,H^2S + 4\,Na^2CO^3 + 2\,CO^2 + 2\,H^2O;$$

cette transformation développe 42,7 cal., soit 0,1 cal. par gr. de Na^2SO^4.

L'oxygène enlevé au sulfate ou au nitrate donne donc lieu à un phénomène de combustion interne et peut par conséquent être appelé „oxygène d'oxydation". Cet oxygène ne peut toutefois pas entretenir la vie à la longue: cela exige continuellement de nouvelles quantités d'oxygène libre, que l'on peut appeler de l'„oxygène d'excitation".

Les aérobies ont besoin de grandes quantités de cet „oxygène d'excitation" tandis que les anaérobies se contentent de peu. Il n'existe pas d'anaérobies dans le sens strict du mot, il vaut donc mieux parler de „microaérophiles". Mais pratiquement il est recommandable de continuer à se servir du terme „anaérobies" pour toutes les espèces qui ne se développent pas à l'air sous la pression ordinaire, et ne peuvent par là pas être obtenues en cultures sur plaques aérées.

Dans les milieux de culture ordinaires, soi-disant rendus exempts d'oxygène par des moyens chimiques, où l'on va cultiver des anaérobies, „l'épreuve des bactéries phosphorescentes" permet de déceler aisément de l'oxygène libre. Cela s'applique aussi à l'eau sulfhydrique et à des solutions saturées de sulfites. Mais les solutions de H^2S formées, en flacons hermétiquement clos, par les microbes de la réduction des sulfates ne contiennent plus d'oxygène, comme on peut s'en assurer aussi à l'aide de notre épreuve. Il en est de même pour les fermentations alcooliques énergiques. Les microbes eux-mêmes possèdent donc le pouvoir d'éliminer complètement l'oxygène de leur entourage, alors que les agents chimiques en sont incapables.

L'ÉQUILIBRE D'UN SOLIDE AVEC UNE PHASE FLUIDE, PRINCIPALEMENT AU VOISINAGE DE L'ÉTAT CRITIQUE,

PAR

J. D. VAN DER WAALS. [1])

Figurons-nous la surface ψ d'un mélange binaire, p. ex. d'un mélange d'anthraquinone et d'éther [2]), où l'éther sera considéré comme substance additionnelle, à une température un peu supérieure à la température critique T_c de l'éther. Il existe alors un pli liquide-vapeur, fermé du côté de l'éther.

Ajoutons-y la surface ψ de l'état solide, ou la ligne ψ dans le cas où cette phase ne change pas de composition. Si la phase solide est constituée par de l'anthraquinone pure, cette ligne ψ est située dans le plan $x = 0$. Pour faciliter la représentation nous commencerons par supposer qu'il en est ainsi. On trouve alors les phases qui coexistent avec l'anthraquinone solide en laissant rouler un plan sur la surface ψ et la ligne ψ.

Vu la faible compressibilité du solide, nous pouvons trouver les phases coexistantes par la construction d'une surface conique, à moins que la pression ne soit excessivement élevée; cette surface conique a son sommet au point $x = 0$, $v = v_s$ et $\psi = \psi_s$, si v_s est le volume moléculaire de l'anthraquinone solide et ψ_s la valeur de l'énergie libre à la température considérée. La courbe de contact de ce cone enveloppe avec la surface ψ fournit les phases coexistantes.

Il peut se présenter maintenant trois cas pour l'allure de cette courbe de contact: 1°. elle peut être située toute entière à l'extérieur du pli et

---

[1]) Traduit de *Versl. d. Kon. Akad. v. Wet.*, *Amsterdam*, 31 octobre 1903 et 28 novembre 1903.

[2]) Ce sont les substances employées par M. Smits dans ses recherches expérimentales sur le même sujet. Ces recherches seront publiées à la suite de ce travail.

former donc une courbe continue; 2°. elle peut traverser le pli, en quel cas une portion représente des phases gazeuses, une autre des phases liquides; ces deux premières portions se raccordent d'ailleurs par une troisième, située à l'intérieur de la courbe connodale, et qui représente les phases instables ou métastabiles; 3°. comme cas intermédiaire, elle pourrait être tangente à la courbe connodale du pli transversal en un point qui, comme nous le verrons tantôt, sera le point de plissement.

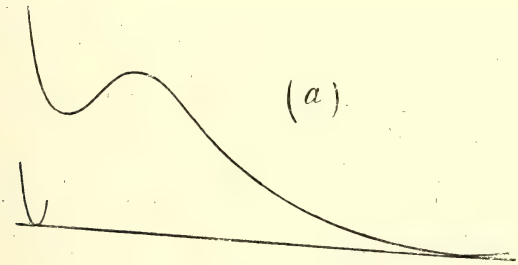


Fig. 1.

Au sujet de l'allure de la portion liquide de la courbe de contact, nous pouvons déjà conclure immédiatement qu'il peut se présenter deux cas; dans la suite nous en donnerons la preuve. Il se peut notamment que, à partir du point où elle traverse la ligne connodale pour entrer

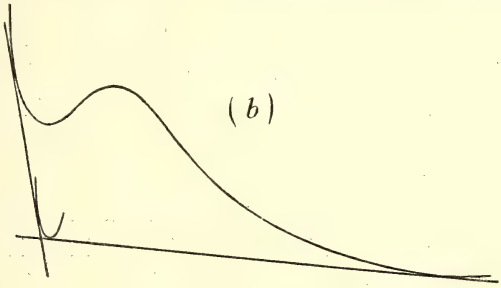


Fig. 2.

dans la région liquide de la surface ψ, la courbe de contact passe par des valeurs de plus en plus petites de x à mesure que la pression s'élève, pour aboutir finalement au point $x = 0$; — ou bien elle peut passer par des valeurs croissantes de x.

Dessinons la ligne ψ pour $x = 0$ et ajoutons-y une portion de la ligne ψ pour le corps solide; si cette portion a la position (a) (fig. 1), c. à d. si

le volume du corps solide est plus petit que celui du liquide, on ne pourra tracer qu'une seule tangente commune, donnant la phase gazeuse coexistante. Par, contre si la portion de ligne ψ pour l'état solide a la position (*b*) (fig. 2), c. à d. si le volume de la phase solide est plus grand que celui du liquide, on peut tracer deux droites bitangentes. Cela veut dire que sous faible pression il coexistera avec le solide une phase gazeuse et sous haute pression une phase liquide. Dans ce dernier cas la portion liquide de la courbe de contact dont il a été question plus haut se déplacera, par augmentation de pression, vers des points correspondant à des valeurs de x de plus en plus petites.

Une courbe de contact qui traverse le pli de la surface ψ possède évidemment cette propriété qu'aux deux points où elle coupe la courbe connodale du pli transversal la pression est la même. En effet, laissons rouler un plan touchant à la fois la courbe ψ de la substance solide, — ou la petite surface ψ de cette substance, — et la portion gazeuse de la surface ψ du mélange binaire; quand ce plan tangent rencontre un point de la courbe binodale du pli transversal, il touche en même temps la surface ψ en un point de l'autre branche de la courbe binodale, notamment en un point qui représente une phase liquide. Il y a donc trois phases en équilibre, et la pression qui règne en ce moment est la pression du système des trois phases pour la température donnée. Si la température était telle que la courbe de contact ne traverse plus le pli, il n'y aurait plus, à cette température, de système de trois phases. Dans le cas intermédiaire, le corps solide est en équilibre avec deux phases qui sont devenues identiques, et les deux points de la courbe connodale, qui appartiennent en même temps à la courbe de contact, se confondent au point de plissement.

Pour trouver des particularités dans l'allure de la courbe de contact, nous allons recourir à l'équation différentielle qui exprime comment p varie avec x et T. Représentons par x_s et v_s la composition et le volume moléculaire du corps solide, et par x_f et v_f les éléments correspondants de la phase fluide coexistante, qu'elle soit gazeuse ou liquide; cette équation peut être mise sous la forme suivante:

$$v_{sf}\,dp = (x_s - x_f)\left(\frac{d^2\zeta}{dx_f{}^2}\right)_{pT} dx_f + \frac{w_{sf}}{T}\,dT,$$

en tous points analogue à celle qui se rapporte aux phases coexistantes d'un mélange binaire.

Pour ce qui regarde la signification de v_{sf} et w_{sf} je renvoie à *Cont.* II, p. 107 etc. Si T reste constant, l'allure de p est déterminée par l'équation différentielle:

$$v_{sf}\frac{dp}{dx_f} = (x_s - x_f)\left(\frac{d^2\zeta}{dx_f{}^2}\right)_{pT}.$$

Aussi longtemps que la courbe de contact ne traverse pas le pli, $\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2}$ est toujours positif. Je conserverai le nom de courbe de contact pour ce qui est en réalité une courbe connodale sur la surface ψ du mélange binaire, savoir la courbe dont la branche conjuguée est située sur la surface ψ de l'état solide. Si le solide n'est constitué que par la première substance pure (de l'anthraquinone dans notre cas), on a $x_s = 0$. L'équation différentielle conserve toutefois sa rigueur quand x_s est variable. Dans le cas de mélanges d'anthraquinone et d'éther, la valeur de x est plus grande dans la phase gazeuse que dans la phase liquide coexistante, de sorte que $x_2 > x_1$. Dans ces conditions, on peut s'attendre à ce que la valeur de x_s, dans l'état solide, soit plus petite, a fortiori, que celle de la phase coexistante, que cette dernière soit gazeuse ou liquide. Je n'oserais toutefois prétendre qu'il ne se présentera jamais d'exceptions à cette règle. Mais dans le cas qui nous occupe nous pourrons bien admettre que $x_s - x_f$ est négatif.

Il suffit maintenant de connaître le signe de v_{sf} pour pouvoir déduire le signe de $\frac{dp}{dx_f}$.

Le symbole v_{sf} sert à représenter l'expression $(v_s - v_f) - (x_s - x_f)\left(\frac{dv_f}{dx_f}\right)_{pT}$, et signifie la diminution du volume moléculaire qui accompagne le passage d'une quantité infiniment petite de la phase solide dans la phase coexistante, la pression et la température restant constantes. Si cette phase coexistante est une vapeur, cette diminution de volume est négative sans aucun doute. Mais elle peut être positive, et quand on donne à la pression toutes les valeurs possibles, en la faisant varier depuis une valeur très petite jusqu'à une valeur très grande, il doit certainement se produire un changement de signe; dans le cas où, pour des pressions élevées, la courbe de contact s'avance vers des valeurs croissantes de x, il s'en présente même deux.

Pour le faire voir, nous allons d'abord chercher la signification

géométrique de v_{sf}. Supposons que le point P représente la phase solide, avec les coordonnées v_s et x_s, et que le point Q, dont les coordonnées sont v_f et x_f, représente la phase fluide. Menons l'isobare par le point Q et cherchons le point P' où la tangente à cette isobare coupe la droite menée par le point Q, parallèlement à l'axe des volumes; on a ainsi $-v_{sf} = PP'$. Si donc le point P' est situé, par rapport à P, du côté des v positifs, v_{sf} est négatif. Dans le cas particulier où la tangente à l'isobare de Q passe par P, $v_{sf} = 0$. Et v_{sf} serait positif si P' était situé du côté négatif de P.

On voit ainsi que, pour pouvoir déterminer le signe de v_{sf}, on doit connaître l'allure des courbes d'égale pression. Or, dans „Systèmes ternaires" (ces *Archives*, (2), 7, p. 349, fig. 2), j'ai déjà représenté cette allure, dans le cas analogue d'un système binaire où la deuxième composante a la température critique T_c la plus basse; c'est la courbe $BEDD'E'B'$. Je reproduis maintenant cette figure (fig. 2) en y ajoutant encore une isobare et en y représentant la phase solide par le point P_s. L'isobare que j'y ai ajoutée passe par le point de plissement. Elle a son point d'inflexion un peu à la droite de ce point. Puisque toute ligne d'égale pression présente un point d'inflexion, il y a un lieu géométrique de tous ces points, mais ce lieu je ne l'ai pas représenté sur la figure. Il traverserait la figure dans toute sa largeur. Aussi longtemps que P_s est situé, par rapport à une isobare, du côté des petits volumes, il est possible de mener par ce point deux tangentes à cette courbe. Ces tangentes touchent l'isobare en des points situés de part et d'autre du point d'inflexion et où $v_{sf} = 0$. Une autre isobare fournira, le point P_s restant le même, deux autres points de tangence. Pour chaque point P_s nous pouvons donc parler d'un lieu géométrique des points de tangence; ce lieu se compose de deux branches, le long desquelles $v_{sf} = 0$. Si le point P_s correspondait à un volume plus grand et tombait ainsi de l'autre côté de l'isobare, la possibilité de mener deux tangentes disparaîtrait, et le lieu géométrique des points où $v_{sf} = 0$ par rapport à P_s ne se composerait plus que d'une seule branche.

Or, le point P_s n'est pas un point fixe, d'une part parce que le volume du corps solide dépend de la pression, d'autre part parce que sa composition peut varier. Cela rend plus difficile évidemment le calcul de ce lieu géométrique. Cela n'empêche pas pourtant que v_{sf} s'annulle deux fois le long de la courbe de contact, quand on passe de pressions basses à des pressions élevées, dans le cas où le volume occupé

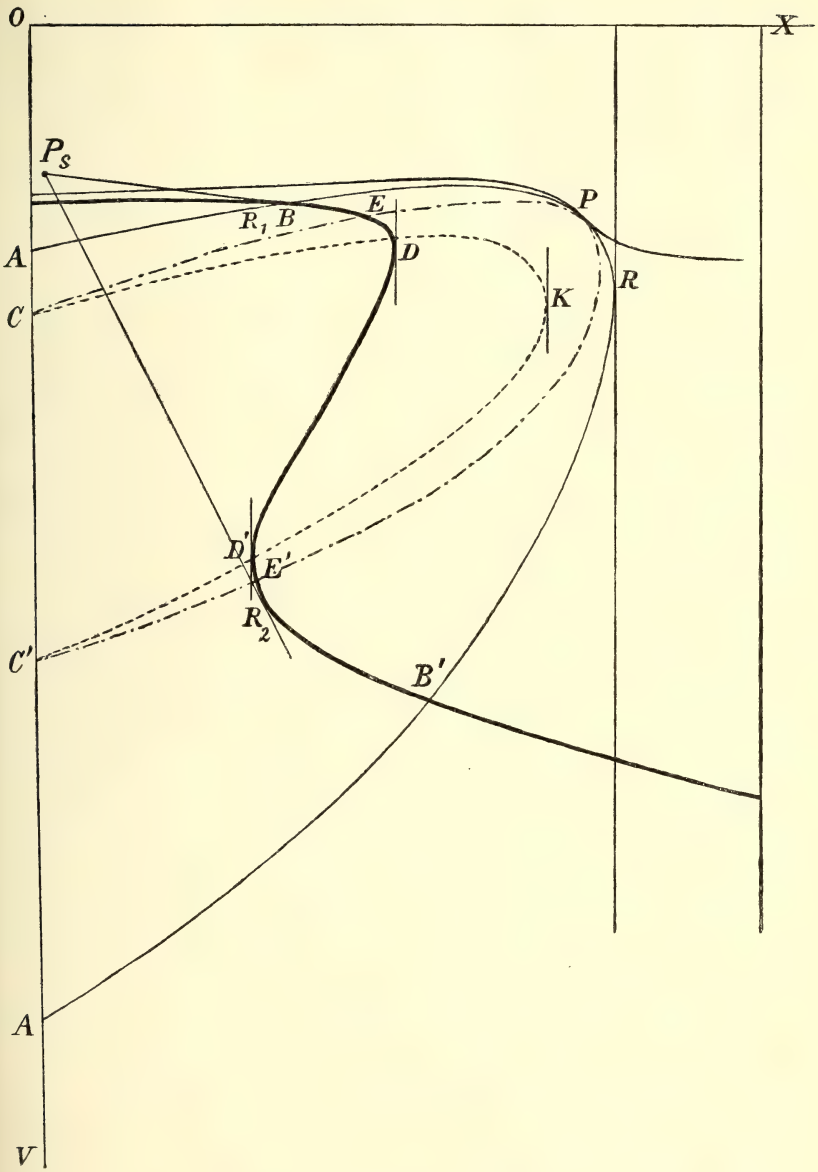


Fig. 2.

par le solide est plus petit que celui qu'il prendrait sous forme fluide, dans les mêmes conditions de température et de pression, — et que

v_{sf} ne s'annulle qu'une seule fois dans le cas contraire. Le lieu géométrique pour lequel $v_{sf} = 0$ s'obtient, pour P_s variable, en menant par chaque position particulière de P_s les tangentes à l'isobare correspondante et en reliant par un trait continu tous ces points de tangence.

Quand la courbe de contact ne traverse pas le pli, pour tous les points situés à l'extérieur des deux branches du lieu géométrique la valeur de v_{sf} est négative; elle est positive pour tous les points situés à l'intérieur.

Quand la courbe de contact traverse le pli, la variation de la valeur de v_{sf} est plus compliquée. J'ai tracé dans la figure les deux tangentes à l'isobare $BEDD'E'B'$, et j'ai donné à P_s la position qui correspond à la pression de cette ligne. Ici encore v_{sf} est négatif pour tous les points situés en dehors des deux points de tangence. Mais pour les points situés entre ces deux nous ne pouvons pas dire que v_{sf} est positif. Il n'en est ainsi que jusqu'à ce que les deux points D et D' soient atteints; entre les deux points D et D' v_{sf} redevient négatif, le passage de positif à négatif s'opérant en ces points par l'infini.

Pour les points d'une courbe de contact qui traverse le pli, il y a de même une complication dans la valeur de $\left(\frac{d^2\zeta}{dx_f{}^2}\right)_{pT}$. J'en ai déjà parlé dans „Systèmes ternaires" (p. 372). Pour les points situés entre la courbe spinodale et celle où $\frac{\partial^2\psi}{\partial v^2} = 0$, cette valeur est négative; elle est positive pour les points situés à l'intérieur de cette dernière ligne. Ici encore le passage de négatif à positif a lieu par l'infini.

Mettons l'équation qui détermine $\frac{dp}{dx_f}$ sous la forme suivante:

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial v_f{}^2} v_{sf} \frac{dp}{dx_f} = (x_s - x_f) \frac{\partial^2\psi}{\partial v_f{}^2} \frac{\partial^2\zeta}{\partial x_f{}^2}$$

ou

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial v_f{}^2} v_{sf} \frac{dp}{dx_f} = (x_s - x_f) \left\{ \frac{\partial^2\psi}{\partial x_f{}^2} \frac{\partial^2\psi}{\partial v_f{}^2} - \left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x_f \partial v_f}\right)^2 \right\};$$

nous simplifions ainsi la discussion. En effet, le coefficient de $x_s - x_f$ ne devient jamais infiniment grand. Il est positif à l'extérieur de la ligne spinodale et négatif à l'intérieur de celle-ci; sur la ligne même il est nul. D'autre part, comme $x_s - x_f$ est toujours négatif dans le cas de l'anthraquinone et éther, le second membre de la dernière équation est

négatif à l'extérieur de la courbe spinodale et positif à l'intérieur. Il résulte de cette dernière équation 1°. que si l'on poursuit la courbe de contact sur toute son étendue, on observe sur la portion comprise à l'intérieur du pli un maximum et un minimum de pression, notamment aux points où elle traverse la courbe spinodale; 2°. que si $v_{sf} = 0$ la valeur de $\frac{dp}{dx_f}$ devient deux fois, ou une fois seulement, infiniment grande. Aux points où $\frac{d^2\psi}{dv_f{}^2} = 0$, $\frac{dp}{dx_f}$ a la valeur de $\left(\frac{\partial p}{\partial x_f}\right)$, ainsi qu'on le déduit de l'équation précédente en y posant $\frac{\partial^2\psi}{\partial v_f{}^2} = 0$, mais comme on peut aussi le tirer immédiatement de

$$dp = \frac{\partial p}{\partial x_f}\, dx_f + \frac{\partial p}{\partial v_f}\, dv_f,$$

en posant $\frac{\partial p}{\partial v_f} = 0$.

Pour des courbes de contact qui traversent le pli à courte distance du point de plissement, on voit aisément sur la figure que les points où $\frac{dp}{dx_f}$ devient infiniment grand sont situés en dehors de ceux où $\frac{dp}{dx_f} = 0$. Cela revient à dire que le lieu géométrique $v_{sf} = 0$ est extérieur à la courbe spinodale. Au voisinage du sommet du pli il est même extérieur à la courbe connodale. Par rapport de l'isobare $BEDD'E'B'$ je l'ai d'ailleurs dessiné de telle façon, que les points de contact de tangentes menées de P_s fussent situés à l'extérieur de la courbe spinodale. Je n'ai pas encore pu examiner s'il y a des exceptions à cette circonstance.

Dans la figure suivante (fig. 3) j'ai représenté la relation entre p et x_f le long d'une courbe de contact, en admettant que les points de tangence soient situés comme je les ai représentés fig. 2 et comme ils seront certainement placés dans le voisinage immédiat du point de plissement. Au-dessous de B sont situées les phases vapeur qui sont en équilibre avec le solide. Au-dessus de C on a les liquides en équilibre. La droite BC est menée à la hauteur de la pression du système des trois phases. La courbe $ECPB$ donne les équilibres liquide-vapeur; la portion CB ne serait réalisable que par un retard dans la formation de la phase solide.

Examinons ce qui se passe à une température plus élevée, aussi bien

pour la courbe des états d'équilibre liquide-vapeur que pour celle représentant l'équilibre entre le solide et le fluide. D'après la théorie des mélanges binaires (*Cont.* II, p. 107 et suiv.), nous savons que la courbe *ECPBE* se contracte en s'élevant. Prenons un dT infiniment petit; tous les points de la courbe subissent un déplacement infiniment petit, à l'exception d'un seul, celui pour lequel $w_{21} = 0$. Ce point est situé à droite ou à gauche du point de plissement suivant que la courbe de plissement descend ou s'élève. La courbe des états d'équilibre solide-fluide se déforme et se déplace également. La modification que subit cette courbe par élévation de température est représentée en pointillé sur

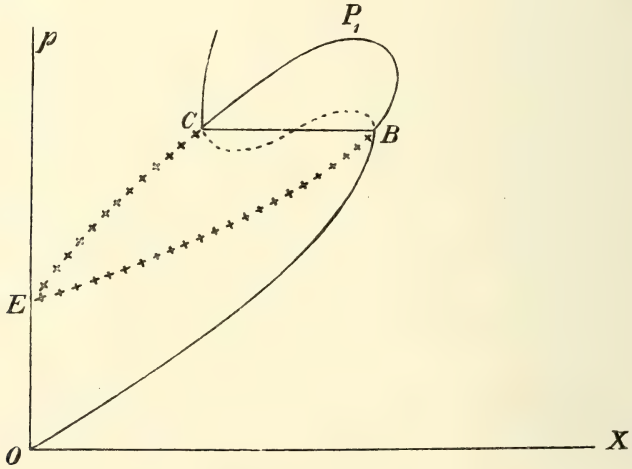


Fig. 3.

les figg. 4 et 5. Nous y reviendrons tantôt. Or, il peut se présenter deux cas et tous les deux sont réalisés par les mélanges d'anthraquinone et d'éther. Ou bien la pression du système des trois phases augmente avec T, ou bien il diminue à mesure que T augmente. Dans chacun de ces deux cas, toutefois, on atteindra une température où la droite qui joint les deux phases fluides, coexistant avec le solide, se réduit à un point.

La fig. 4 se rapporte au premier de ces cas. En même temps que la température s'élève, la droite AB se déplace vers des valeurs plus petites de x. Mais cela ne continue pas indéfiniment. Tout près de la plus haute valeur de T, les branches AA' et BB' se sont raccordées, et il se présente un minimum pour la valeur de x_A.

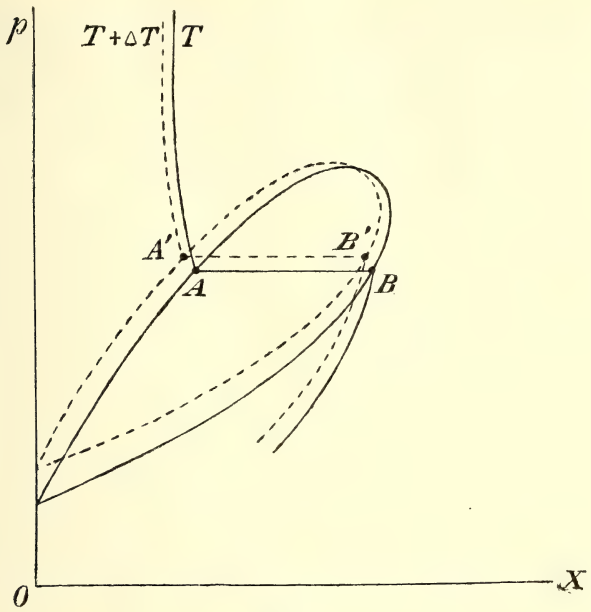


Fig. 4.

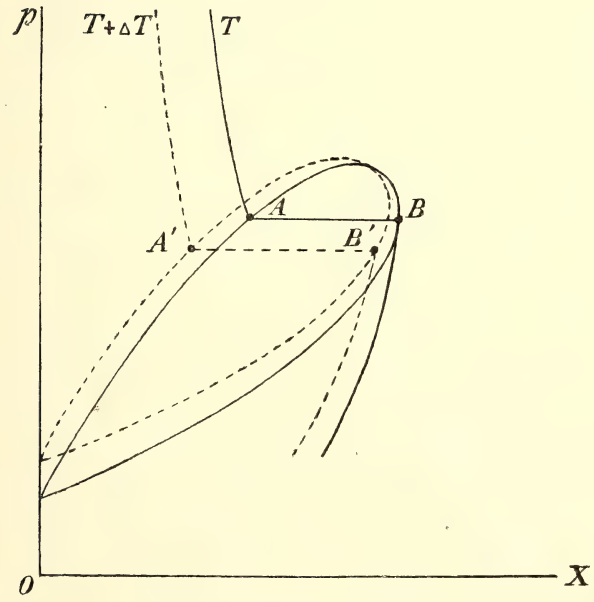


Fig. 5.

La fig. 5 s'applique au deuxième cas. Ici la droite AB se déplace vers la droite quand la température s'abaisse. En même temps les branches AA' et BB' se rapprochent l'une de l'autre, de sorte qu'il doit exister un maximum pour x_B. Dans la fig. 6 j'ai représenté graphiquement la variation, avec la température, de la valeur de x pour les deux phases fluides du système des trois phases. La température la

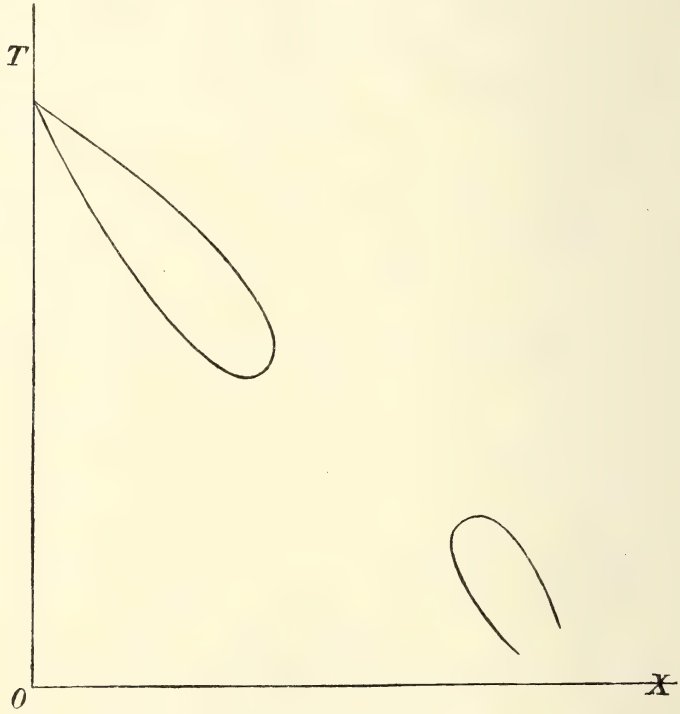


Fig. 6.

plus élevée (le point triple de l'anthraquinone) correspond à $x = 0$. Le point le plus bas de la portion de gauche de la figure est un des points de plissement et le point le plus élevé de la portion de droite de la représentation (x, T) est le second point de plissement.

Si l'on dessinait la relation entre p et x pour les phases fluides du système des trois phases, on obtiendrait également deux portions séparées. On voit aisément que pour de petites valeurs de x on obtiendrait une branche ascendante fermée, assez semblable à la courbe (p, x) d'un mélange binaire relative à une température constante — et pour de

grandes valeurs de x on obtiendrait de même une pareille courbe descendante.

La projection (p, T) du système des trois phases, c. à d. de la courbe suivant laquelle se coupent les deux surfaces (p, x, T), se compose de deux courbes séparées, dont celle qui se rapporte aux températures élevées s'abaisse et se termine au point triple de l'anthraquinone. La portion relative aux basses températures est une ligne ascendante, commençant au point triple de l'éther, si l'on admet du moins une miscibilité parfaite même dans l'état solide. Les deux surfaces (p, x, T) dont je parlais à l'instant sont les surfaces donnant l'une les deux phases fluides coexistantes, l'autre les phases fluide et solide coexistantes.

Je donnerai maintenant quelques développements mathématiques, utiles à la bonne compréhension du phénomène, et nécessaires pour la démonstration de quelques propriétés dont j'ai fait usage dans ce qui précède.

Occupons-nous d'abord de la transformation que nous avons admise dans l'allure de la courbe (p, x) (équilibre solide-fluide) par élévation de température [1]).

De l'équation:

$$v_{sf}\,dp = (x_s - x_f)\left(\frac{\partial^2 \zeta}{dx_f{}^2}\right)_{pT} dx_f + \frac{w_{sf}}{T}\,dT$$

il résulte, pour une valeur constante de x_f,

$$T\left(\frac{dp}{dT}\right)_{xf} = \frac{w_{sf}}{v_{sf}} = \frac{\dfrac{\partial^2 \psi}{\partial v_f{}^2}\, w_{sf}}{\dfrac{\partial^2 \psi}{\partial v_f{}^2}\, v_{sf}}$$

Comme w_{sf} est négatif, le numérateur de cette expression est négatif à l'extérieur de la courbe le long de laquelle $\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} = 0$ et positif à l'intérieur de cette courbe. Quant au dénominateur, c'est la quantité dont nous avons discuté tantôt (p. 164) la valeur. Il s'ensuit que la ligne (p, T), relative à une valeur déterminée de x_f, présente en deux points une tangente perpendiculaire à l'axe T, et entre ces deux points-là il y en a deux autres où p atteint un maximum et un minimum, tout comme pour la courbe (p, x) relative à une température déterminée. On pourrait prendre ces courbes l'une pour l'autre, mais il y a cependant une différence.

[1]) Je reprendrai cette discussion d'une manière plus exacte à la page 179.

Chez la courbe (p, x) le maximum et le minimum coïncident au point de plissement. Chez la courbe (p, T) cette circonstance se présente au moment où elle passe par le point où $\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2}$ a deux valeurs nulles. Ce point serait le point critique du mélange binaire, dans le cas où ce mélange se comporterait comme une substance simple. Il en résulte que, si nous dessinons les deux courbes (p, T) (relatives l'une à l'équilibre liquide-vapeur, l'autre à l'équilibre solide-fluide), pour une valeur de x correspondant à un point de plissement, ces deux courbes se coupent mutuellement au point de plissement, au lieu de se toucher comme le feraient les courbes (p, x). Ce n'est que pour une autre valeur de x (le maximum ou le minimum dont il a été question plus haut) qu'il y a contact des deux courbes (p, T). Il est évident que ce point de contact fournit un élément du système des trois phases.

L'équation différentielle de la courbe d'intersection des deux surfaces (p, T, x) est fournie par les deux relations simultanées:

$$v_{21}\, dp = (x_2 - x_1)\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1^2}\right) dx_1 + \frac{w_{21}}{T}\, dT$$

et

$$v_{s1}\, dp = (x_s - x_1)\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1^2}\right) dx_1 + \frac{w_{s1}}{T}\, dT.$$

On en tire

$$\frac{dp}{(x_s - x_1) w_{21} - (x_2 - x_1) w_{s1}} = \frac{\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1^2}\right)_{pT} dx_1}{v_{s1} w_{21} - v_{21} w_{s1}} = \frac{\frac{dT}{T}}{(x_s - x_1) v_{21} - (x_2 - x_1) v_{s1}}$$

Je n'insisterai que sur quelques déductions assez évidentes.

1°. Si $\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1^2}\right)_{pT} = 0$, les figures (p, x) et (T, x) présentent un maximum ou un minimum. Ceux-ci se rapportent donc à un point de plissement.

2°. Pour un maximum ou un minimum de x on doit avoir $\frac{w_{21}}{v_{21}} = \frac{w_{s1}}{v_{s1}}$.

Or

$$w_{21} = p v_{21} + \varepsilon_2 - \varepsilon_1 - (x_2 - x_1)\left(\frac{\partial \varepsilon_1}{\partial x_1}\right)_{pT}$$

et

$$w_{s1} = p v_{s1} + \varepsilon_s - \varepsilon_1 - (x_s - x_1)\left(\frac{\partial \varepsilon_1}{\partial x_1}\right).$$

(voir *Cont.* II, p. 110). Il s'ensuit que

$$\frac{\dfrac{\varepsilon_2-\varepsilon_1}{x_2-x_1}-\left(\dfrac{\partial\varepsilon_1}{\partial x_1}\right)_{pT}}{\dfrac{v_2-v_1}{x_2-x_1}-\left(\dfrac{\partial v}{\partial x_1}\right)_{pT}}=\frac{\dfrac{\varepsilon_s-\varepsilon_1}{x_s-x_1}-\left(\dfrac{\partial\varepsilon_1}{\partial x_1}\right)_{pT}}{\dfrac{v_s-v_1}{x_s-x_1}-\left(\dfrac{\partial x}{\partial x_1}\right)_{pT}}=\frac{\dfrac{\varepsilon_2-\varepsilon_1}{x_2-x_1}-\dfrac{\varepsilon_s-\varepsilon_1}{x_s-x_2}}{\dfrac{v_2-v_1}{x_2-x_1}-\dfrac{v_s-v_1}{x_s-x_1}}.$$

Cela fournit $\left(\dfrac{dp_{21}}{dT}\right)_x=\left(\dfrac{dp_{s1}}{dT}\right)_x=\dfrac{dp_{12s}}{dT}$; ce qui veut dire qu'en un point où x atteint une valeur maxima ou minima la direction de la courbe $(p, T)_x$ pour le liquide et la vapeur est la même que celle de la courbe $(p, T)_x$ relative à l'équilibre solide-fluide, et la même aussi que la direction de la courbe (p, T) pour le système des trois phases. Dans les cas d'un minimum de x, la courbe (p, T) pour le système des trois phases s'abaisse à mesure que la température s'élève, et inversement; au sujet du point de contact nous déduisons de là que, dans le premier cas, ce point de contact est situé entre le point de contact critique et le maximum de pression de la courbe liquide-vapeur, et dans le second cas sur la branche vapeur de cette courbe.

Si nous nous figurons que les deux phases critiques, avec lesquelles le solide peut coexister, et qui diffèrent assez fortement de composition dans le système anthraquinone et éther, se rapprochent l'une de l'autre, il doit en être de même des deux portions séparées du diagramme (T, x), ainsi que des diagrammes (p, x) et (p, T). Au moment où elles se rencontrent les deux portions des dessins (T, x) et (p, x) doivent se rencontrer sous un angle aigu. Si nous poursuivons la transformation, nous trouvons que les branches supérieures se sont confondues en formant une seule courbe continue; de même les deux branches inférieures. La courbe (p, T) présente alors un maximum. J'ai déjà prouvé antérieurement [1]) l'existence de ce maximum de pression dans le système des trois phases, à propos d'observations de M. Bakhuis Roozeboom, et j'ai donné alors la discussion de ce cas. On retrouve le résultat antérieur sous la forme suivante:

$$\frac{p(v_2-v_1)+\varepsilon_2-\varepsilon_1}{x_2-x_1}=\frac{p(v_s-v_1)+\varepsilon_s-\varepsilon_1}{x_s-x_1}=\frac{p(v_s-v_2)+\varepsilon_s-\varepsilon_2}{x_s-x_2}$$

qui exprime que, si nous écrivons

$$T\frac{dp}{dT}=\frac{\Delta w}{\Delta v},$$

[1]) Voir *Versl. Kon. Akad. v. Wet. Amsterdam*, 1885, 3e série, T. 1, p. 380.

pour ce point particulier dans l'équilibre des trois phases nous avons $\Delta w = 0$.

Servons-nous maintenant de la formule à la page 170 pour examiner de plus près l'allure de la courbe (p, T) pour le système des trois phases, — nous pourrions d'ailleurs faire usage de la formule donnée dans ces *Archives*, (2), 1, 87, 1897 —. Elle nous apprend qu'il peut se présenter encore d'autres complications, et que l'on ne saurait dire avec certitude si la courbe (p, T) doit s'abaisser constamment du côté de l'anthraquinone, jusqu'à ce qu'elle ait atteint le point triple de cette substance. Nous pouvons d'ailleurs nous rendre compte de l'allure asymétrique de cette courbe. Elle s'élève à partir du point triple de l'éther et descend de l'autre côté.

Introduisons les grandeurs x_v, x_l et x_s (compositions de la vapeur, du liquide et du solide), ainsi que les grandeurs correspondantes ε_v, ε_l et ε_s. Si le mélange ne contient qu'une petite quantité de la deuxième composante, on a

$$T\frac{dp}{dT} = \frac{\begin{vmatrix} 1 & x_v & \varepsilon_v + pv_v \\ 1 & x_l & \varepsilon_l + pv_l \\ 1 & x_s & \varepsilon_s + pv_s \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 1 & x_v & v_v \\ 1 & x_l & v_l \\ 1 & x_s & v_s \end{vmatrix}} = \frac{\lambda(x_v - x_s) - (x_l - x_s)(r + \lambda)}{(x_v - x_s)(v_l - v_s) - (x_l - x_s)(v_v - v_s)} \text{ [1]}$$

Dans cette formule λ représente la chaleur de fusion et r la chaleur de vaporisation.

Prenons comme substance principale l'anthraquinone à son point triple. Ajoutons-y une très petite quantité d'éther; alors x_s, x_l et x_v sont très petits et $x_v > x_l > x_s$. Dans ce cas nous pouvons même admettre que l'éther ajouté a passé presque totalement dans la vapeur et que le liquide et le solide n'en contiennent que des traces. Nous avons donc approximativement que $x_s = 0$ et que $\frac{x_v}{x_l}$ a une très grande valeur. Dans le cas limite où x_l aussi serait nul, on aurait

$$T\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{v_l - v_s}.$$

[1]) Il serait plus exact d'écrire le numérateur de la dernière fraction:

$$(x_v - x_l)\left\{\lambda_A(1 - x_s) + \lambda_B x_s\right\} - (x_l - x_s)\left\{r_A(1 - x_v) + r_B x_v\right\}.$$

J'y ai toutefois négligé encore la chaleur de dilution pendant le mélange.

A l'origine la courbe (p, T) se confondrait donc avec la courbe de fusion et, si $v_l > v_s$, elle commencerait même par s'élever à mesure que la température augmente. Mais, dès que par l'addition d'éther la valeur de $\frac{x_l - x_s}{x_v - x_s}$ est devenue égale à $\frac{v_l - v_s}{v_v - v_s}$, ce qui suppose encore que la valeur de x_l soit très petite, le dénominateur de l'expression $T\frac{dp}{dT}$ devient infiniment grand et change ensuite de signe; à partir de ce moment la courbe (p, T) ne monte plus, mais descend à mesure que la température s'élève.

Supposons maintenant que l'éther soit l'élément principal du mélange. Nous avons alors à distinguer deux cas. 1°. L'éther et l'anthraquinone sont miscibles en toutes proportions à l'état solide; dans ce cas la substance solide que nous devons considérer comme présente doit être de l'*éther solide*, de sorte que nous devons commencer au point triple de l'éther. 2°. Dans tous les états d'équilibre nous avons de l'anthraquinone solide non mélangée d'éther; dans ce cas il est recommandable de prendre une température un peu supérieure au point triple de l'éther.

Dans le premier cas, où nous nous trouvons au point triple de l'éther, l'addition d'une petite quantité d'anthraquinone, substance beaucoup moins volatile que l'éther, ne modifiera probablement ni la vapeur, ni la phase solide, mais uniquement le liquide; nous aurons donc:

$$T\frac{dp}{dT} = \frac{r + \lambda}{v_v - v_s}.$$

On trouvera ainsi un accroissement de p avec T qui correspond à l'équilibre entre la vapeur et le solide, d'après la règle qui dit que, lorsqu'un mélange forme plusieurs phases dont deux ont la même composition, l'équilibre qui s'établit est déterminé par ces deux phases.

Dans le deuxième cas, où nous avons de l'éther liquide et gazeux, à une température un peu plus élevée que celle du point triple de cette substance, l'anthraquinone solide ne passera pas davantage dans la phase vapeur. On aura donc $x_s = 1$, $x_v = 0$ et:

$$T\frac{dp}{dT} = \frac{r - x_l(r + \lambda)}{v_v - v_l - x_l(v_v - v_s)}.$$

La grandeur λ représente ici la chaleur de fusion de l'anthraquinone.

Si la valeur de x_l est très petite, nous trouvons la même variation de p avec T que pour l'équilibre liquide-vapeur. Dans aucun de ces deux cas le dénominateur ne pourra s'annuler par l'addition de la deuxième composante à l'élément principal du mélange.

Je m'abstiendrai de faire d'autres déductions et de traiter encore des cas particuliers. Quand l'expérience les fera connaître, les formules précédentes permettront d'en faire l'étude théorique. Je ne ferai pas non plus la discussion des courbes (v, x, T), qui me conduirait à de trop longs développements. On devrait recourir, pour cette discussion, à deux équations, dont celle qui se rapporte à la coexistence d'un liquide et d'une vapeur est donnée dans *Cont.* II, p. 104. Pour la projection (v, x) de l'équilibre des trois phases on obtient, dans le système anthraquinone-éther, deux branches séparées, situées en dehors des limites des valeurs maxima et minima de x, dont il a été question plus haut. Par la coïncidence de ces deux valeurs de x, les deux branches se fusionnent en s'entrecoupant à angle aigu; une transformation ultérieure des deux courbes (v, x), relatives au liquide et à la vapeur, donnera un maximum et un minimum pour le volume; il en est ainsi du moins pour la courbe (v, x) relative à la phase vapeur.

Je ferai remarquer enfin qu'il devra souvent se présenter des cas de *solidification rétrograde*, aussi bien à température constante par variation de pression que sous pression constante par variation de température.

J'ai considéré jusqu'ici la courbe représentant les états d'équilibre entre trois phases comme l'intersection de deux surfaces (p, T, x), l'une relative aux équilibres entre phases fluides, l'autre aux équilibres entre solide et fluide. Dans le cas de l'anthraquinone et éther cette intersection se compose de deux portions séparées, l'une du côté de l'éther, l'autre du côté de l'anthraquinone. Pour des valeurs de x comprises entre deux limites déterminées, les deux surfaces ne s'entrecoupent pas. Ces valeurs limites de x sont plus rapprochées que celles qui correspondent aux phases critiques coexistant avec le solide. Je les ai qualifiées tantôt de valeurs maxima et minima de x. Nous pourrions aussi les représenter par les symboles x_e et x_a; x_e est alors la plus petite valeur de x pour laquelle les deux surfaces (p, T, x) ont encore un point commun du côté de l'éther. De même x_a est la plus grande valeur de x pour le point correspondant du côté de l'anthraquinone.

Afin de découvrir les particularités qui se présentent aux points où

les deux surfaces (p, T, x) se séparent, il est bon de dessiner non seulement les sections (p, x), comme précédemment, mais encore les sections des deux surfaces relatives à une valeur constante de x. Comme ces particularités ne sont pas les mêmes du côté de l'éther que du côté de l'anthraquinone, j'ai dessiné les deux figures ci-jointes; la fig. 7 fait

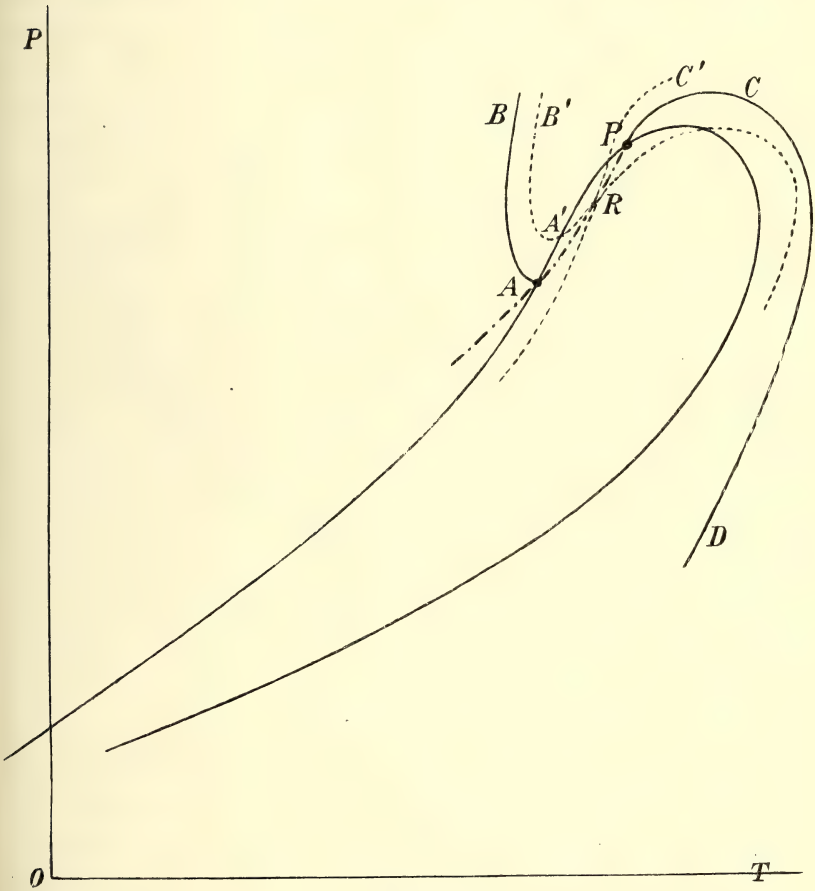


Fig. 7.

voir les particularités qui se présentent du côté de l'éther, la fig. 8 de l'autre côté.

Dans la fig. 7 j'ai tracé d'abord la ligne en forme de boucle représentant les états d'équilibre entre phases fluides (*Cont.* II, p. 138), notamment pour la valeur de x qui correspond à la phase critique,

coexistant avec le solide du côté de l'éther. Supposons que P représente la phase critique; P est donc le point de plissement. J'ai placé ce point à la gauche du maximum de pression, conformément à cette circonstance que la pression de plissement augmente probablement avec la température. En ce point les deux surfaces (p, T, x) doivent avoir une tangente commune; mais, comme cette tangente est perpendiculaire au plan de la

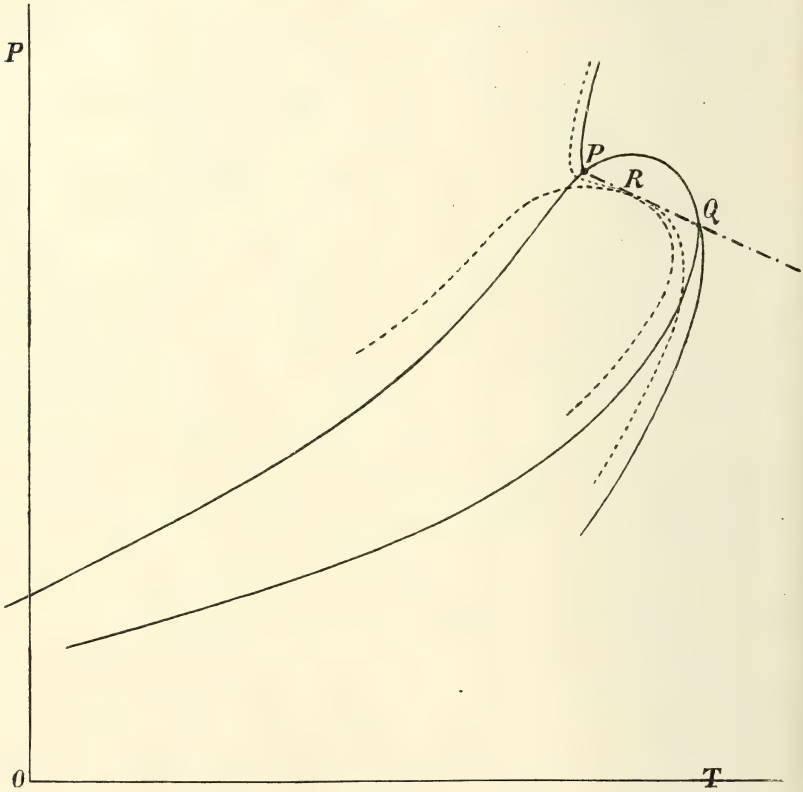


Fig. 8.

figure, elle n'y saurait être représentée. Cette tangente commune est évidemment tangente à l'intersection des deux surfaces, et cette intersection se projette sur la figure suivant la courbe (p, T) du système des trois phases. Comme p augmente avec T le long de cette courbe, on peut la tracer de deux façons; où bien on peut la faire passer par un point A de la branche supérieure, comme c'est le cas sur la figure, ou bien par un point de la branche inférieure, point qui n'a pas été représenté. La

projection de cette courbe de pression du système des trois phases a été tracée en trait interrompu (— · — · — · —). Pour la valeur de x admise, A aussi bien que P sont des points de l'intersection des deux surfaces (p, T, x); mais le point A se rapporte à une température plus basse. Les deux courbes en trait plein AB et PCD donnent d'autres points de la section, relative à la valeur choisie de x, de la surface d'équilibre fluide-solide, du moins pour autant que ces points ne sont pas situés dans la région où une phase fluide se sépare en deux phases fluides (liquide et vapeur). La section théorique qui s'étendrait de A en P est remplacée par la courbe du système des trois phases.

Or, il y a une circonstance qui décide si la courbe des trois phases a l'allure représentée, c. à d. va vers un point A de la nappe liquide, ou bien devrait être tracée vers un point de la nappe vapeur. Pour une valeur de x plus rapprochée de l'anthraquinone, la portion théorique qui est remplacée par la courbe des trois phases devient plus petite et finit par se réduire à un point de tangence, situé quelque part sur la ligne AP. Si l'on trace donc les lignes en question pour une certaine valeur de x, assez petite, ainsi que je l'ai figuré au moyen des lignes pointillées, la transformation et le déplacement des courbes en trait plein doivent être telles qu'il peut se présenter un point de tangence R sur la ligne AP. La question est donc de savoir quelle transformation doit subir la courbe (p, T) des équilibres fluides, quand on les dessine pour des valeurs plus petites de x. La réponse à cette question est fournie par le signe de $\left(\frac{dp}{dx}\right)_T$. Pour l'équilibre entre phases fluides, aussi bien que pour l'équilibre entre fluide et solide, cette grandeur est généralement positive. Ce n'est que dans un domaine très restreint que le signe peut changer. Cela ne nous empêche pas toutefois de reconnaître immédiatement que, dans la fig. 7, la courbe liquide-vapeur doit s'abaisser pour des valeurs plus petites de x; et, pour que cette courbe puisse finir par toucher la courbe AP, il faut que cette dernière ait l'allure qui lui a été donnée. En effet, si elle avait la seconde des deux allures possibles, un relèvement serait nécessaire pour arriver au contact. Il est établi par là en premier lieu que le dernier point commun aux deux surfaces (p, T, x) doit être situé sur la nappe supérieure des équilibres entre fluides. En second lieu, nous voyons par là que la section de la surface d'équilibre avec la phase solide, relative à la valeur de x correspondant au point de tangence, doit présenter non seulement

deux tangentes verticales, mais encore deux tangentes horizontales. Cela est d'accord avec ce que j'ai fait remarquer à la p. 169, où j'ai admis une pareille allure pour une telle courbe. Il y a toutefois cette différence, que j'ai exprimé à cet endroit l'idée que l'existence des deux tangentes horizontales serait liée à la condition $\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} = 0$. Or, si cette condition existait réellement, les deux tangentes seraient bien théoriquement possibles, mais elles n'auraient pas pu être réalisées. Cette idée était donc fausse, et provenait de ce que je n'avais pas discuté la question complètement. J'y reviendrai tantôt (p. 179) pour compléter l'examen, et l'on verra à ce propos que la forme de section relative à une valeur constante de x, représentée fig. 7, peut s'observer réellement et qu'elle peut réellement présenter un maximum et un minimum dans la portion réalisable.

Mais passons d'abord à l'examen de la fig. 8. Dans cette figure j'ai représenté les particularités du contact, dans le voisinage du x de la deuxième phase critique qui peut coexister avec le solide, notamment de la phase critique la plus riche en anthraquinone. J'ai dessiné encore une fois, pour le x de la phase critique, la courbe (p, T) des équilibres entre fluides, et j'y ai pris le point de plissement P à la gauche du maximum de pression. Si la courbe de plissement avait une allure telle que $\frac{dp}{dT}$ fût négatif en ce point de plissement, nous devrions placer ce point à la droite du maximum de pression. Mais, pour notre but, il est indifférent de placer le point P à la droite ou à la gauche du maximum de pression, pourvu que nous ne le placions pas sur la nappe inférieure, comme dans le cas d'une *c. r. II.* J'ai dessiné aussi la projection de la pression des trois phases, conformément au fait que p diminue à mesure que T s'élève. Puisque nous avons pris le point P à gauche, la pression du système des trois phases ne doit pas s'abaisser aussi rapidement que c'eût été le cas si nous avions pris le point P à droite. Les points P et Q de cette figure sont maintenant deux points de la section des deux surfaces (p, T, x), pour une valeur de x que nous pourrions représenter par $(x_c)_a$. Pour trouver le point de contact des deux surfaces, nous devons connaître les circonstances particulières à x_a, dont la valeur est plus grande que $(x_c)_a$. En relevant donc la courbe des équilibres entre fluides, et en la laissant en même temps se contracter, comme cela a nécessairement lieu, nous pourrons donc obtenir le contact que nous

nous figurons en R sur la figure. Dans cette situation il n'est pas nécessaire que la courbe (p, T) des équilibres entre solide et fluide présente le maximum et le minimun de p; la nécessité des deux tangentes verticales reste seule. Pour des valeurs de x encore plus grandes, donc pour $x > x_a$, les deux lignes pointillées dans la fig. 8, qui se touchent mutuellement en R et touchent en ce point également la courbe d'équilibre des trois phases, sont complètement séparées, et la courbe (p, T) des équilibres entre solide et fluide enveloppe entièrement la courbe d'équilibre entre fluides; de sorte que ces derniers équilibres ne pourraient s'observer que par suite d'un retard dans la formation de la phase solide.

Par ce que je viens de dire, la façon dont les deux surfaces (p, T, x) se détachent l'une de l'autre est rendue claire par un procédé graphique; il ne me reste plus maintenant qu'à compléter la discussion que j'ai donnée, à la p. 169, de l'allure de $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{xf}$, et qui était incomplète. Pour déterminer cette grandeur nous avons l'équation:

$$T\left(\frac{dp}{dT}\right)_{xf} = \frac{w_{sf}}{v_{sf}}.$$

J'ai déjà fait voir (p. 161) comment varie le dénominateur du second membre, c. à d. v_{sf}. Nous avons constaté que dans le diagramme (v, x) il y a un lieu géométrique, généralement composé de deux branches, en dehors duquel cette grandeur est négative. Ces deux branches sont à une distance plus grande que les points D et D' (fig. 2) et plus grande aussi que les points de la courbe spinodale et même de la courbe connodale, du moins dans le voisinage du point de plissement. Il est possible, et même probable, que les deux branches de ce lieu géométrique se raccordent. Quand la tangente au point d'inflexion d'une isobare est notamment dirigée exactement vers le point P_s de la fig. 2, les deux branches coïncident. Et, tandis qu' au point K la direction de la tangente au point d'inflexion est parallèle à l'axe des v, la tangente en question en des points d'inflexion situés plus à droite se rapproche de plus en plus d'une position dirigée vers P_s. Ce lieu géométrique, pour lequel $v_{sf} = 0$, nous pouvons nous le figurer donc comme une courbe fermée à droite, tout comme la courbe connodale, la courbe spinodale et la courbe des points D pour lesquels $\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} = 0$. En dehors de cette

région $v_{sf} < 0$, à l'intérieur $v_{sf} > 0$, — du moins aussi longtemps que nous restons en dehors du lieu des points D. Mais, si nous formons le produit de $\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2}$ et v_{sf}, nous n'avons plus à distinguer entre les points situés à l'intérieur de $v_{sf} = 0$, et nous pouvons dire que ce produit est négatif à l'extérieur du lieu géométrique et positif à l'intérieur. Il est presque inutile de faire remarquer que, de même que la courbe connodale, la courbe spinodale et la courbe $\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} = 0$, le lieu $v_{sf} = 0$ se déforme et se déplace à mesure que la température change. En général il se contractera, par élévation de température, du côté de l'anthraquinone et accompagnera ainsi les autres lieux géométriques dans leur mouvement.

Mais nous n'avons pas encore discuté la valeur du numérateur, c. à d. w_{sf}. J'ai cru plus haut que je pouvais éviter cette discussion, d'une part parce que je ne la considérais pas comme absolument nécessaire, d'autre part parce que je croyais que le résultat de cette discussion ne pourrait pas être formulé d'une façon assez simple; enfin, je ne désirais pas augmenter le nombre des lieux géométriques considérés.

Cependant, la particularité d'allure de la courbe (p, T), relative aux états d'équilibre entre solide et fluide, à laquelle nous avons conclu par l'examen de la fig. 7, nous a convaincu que cette discussion est inévitable, si nous voulons du moins expliquer par voie théorique la façon dont se séparent les deux surfaces (p, T, x). J'ai reconnu du reste que la discussion de la grandeur w_{sf} est des plus simples et est presque identique au résultat de la discussion de la valeur de la grandeur v_{sf}. De même qu'il y a un lieu géométrique le long duquel $v_{sf} = 0$, il y en a un pour lequel $w_{sf} = 0$. De même que le lieu $v_{sf} = 0$ se compose de deux branches, à une distance plus grande que celle des points D et D' de la fig. 2, et qui se confondent en dehors du sommet du pli, de même la courbe $w_{sf} = 0$ se compose de deux branches dont la distance est plus grande que celle des deux points D et D', et ces deux branches aussi se fusionnent, soit en dehors du sommet du pli, soit même à l'intérieur de celui-ci. Enfin, le lieu géométrique $w_{sf} = 0$ est situé tout entier à l'intérieur de celui le long duquel $v_{sf} = 0$. L'analogie va même plus loin. En dehors du lieu $v_{sf} = 0$, la grandeur v_{sf} est négative; de même w_{sf} est négatif à l'extérieur de la courbe $w_{sf} = 0$. A l'intérieur de la courbe $v_{sf} = 0$, v_{sf} est positif et

augmente jusqu'aux points D et D', où elle est infinie, pour redevenir négative entre ces points. Il en est tout à fait de même de la grandeur w_{sf}. A l'intérieur de la courbe $w_{sf} = 0$ elle est positive. Sur la courbe des points D et D' sa valeur est infinie, et entre les points D et D' elle est de nouveau positive. Si nous considérons le produit $\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} w_{sf}$, nous trouvons qu'il est négatif à l'extérieur du lieu $w_{sf} = 0$ et positif à l'intérieur.

Il n'y a donc qu'un petit domaine dans lequel les grandeurs w_{sf} et v_{sf} n'ont pas le même signe; c'est la région comprise entre les lieux géométriques le long desquels ces grandeurs sont nulles. Dans cette région $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{xf}$ est négatif. Tel est le cas pour la courbe $B'A'RC'$ de la fig. 7, en quelques points à la gauche de A', donc aux points situés entre celui où la tangente est verticale et celui (A') où la tangente est horizontale. De même pour quelques points à la droite du maximum, jusqu'au point où la tangente est verticale.

Pour arriver à cette allure de la grandeur w_{sf}, j'avais d'abord mis cette grandeur sous la forme que je lui avais donnée dans *Cont.* II, p. 110, pour le cas analogue de l'équilibre entre deux phases fluides, savoir:

$$w_{sf} = pv_{sf} + \varepsilon_s - \varepsilon_f - (x_s - x_f)\left(\frac{d\varepsilon_f}{dx_f}\right)_{pT}.$$

Nous pouvons donc écrire (pour la signification des signes je renvoie à *Cont.* II, pp. 110 et 111):

$$T\left(\frac{dp}{dT}\right)_{xf} - p = \frac{(\varepsilon_{sf})_p}{v_{sf}}.$$

Si nous représentons la valeur de ε_f pour une courbe d'égale pression passant par la région instable, p. ex. $BEDD'E'B$ de la fig. 2, nous obtenons une courbe comme celle de la fig. 9. Les points de cette courbe pour lesquels ε_f est petit représentent l'énergie des états liquides qui correspondent à cette pression. Les points situés entre les deux tangentes verticales représentent les valeurs de ε_f pour les phases labiles, et les autres points donnent l'énergie de ce que nous pourrions appeler les états gazeux. Le hauteur absolue de cette courbe est indéterminée, puisqu'elle représente une énergie. Mais, si nous représentons également

l'énergie du solide, cette énergie, étant plus petite que celle de la phase liquide de même composition, dans les mêmes conditions de pression et de température, sera représentée par un point au-dessous de la courbe, soit le point ε_{Ps}. Aussi longtemps que la tangente à la courbe passe au-dessus de ε_{Ps}, $(\varepsilon_{sf})_p$ est négatif et inversement. Les mêmes circonstances qui se présentent à propos du signe de v_{sf} se retrouvent ici.

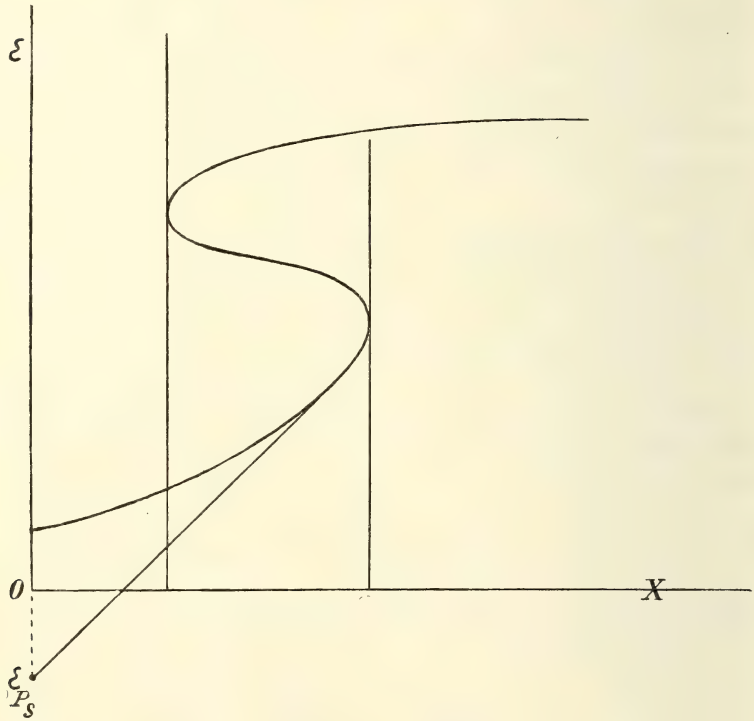


Fig. 9.

Bien que je sois arrivé aux conclusions précédentes, relatives à l'allure de w_{sf}, par des considérations basées sur cette figure, j'ai reconnu plus tard que nous pouvons nous rendre compte de cette allure plus aisément encore. Nous pouvons notamment mettre w_{sf} sous une forme encore un peu différente, et que l'on trouve déjà à la page 111 de *Cont.* II; c'est:

$$w_{sf} = \left[p + \left(\frac{\partial \varepsilon_f}{\partial v_f}\right)_{Tx} \right] v_{sf} + (\varepsilon_{sf})_s.$$

Or, au sujet de la grandeur $(\varepsilon_{sf})_v$ nous savons que, sauf dans le cas d'exception de l'eau au-dessous de 4°, elle est négative [1]). De v_{sf} nous savons que sa valeur est positive à l'intérieur du lieu géométrique le long duquel elle est nulle, et qu'elle augmente rapidement jusqu'à ce qu'elle devienne infinie sur la courbe des points D et D'. Comme le coefficient de v_{sf} est nécessairement positif, il suit de là que w_{sf} s'annullera sur une courbe comprise entre celle où $v_{sf} = 0$, — et alors $w_{sf} = (\varepsilon_{sf})_s$, donc négatif, — et la courbe où w_{sf} a atteint une valeur infiniment grande. Cette dernière courbe est celle des points D et D'. Pour la courbe $v_{sf} = 0$ nous sommes arrivés à cette conclusion, qu'au voisinage de son sommet elle forme un arc assez grand autour du sommet du pli, de manière à envelopper aussi le point de plissement. A propos de la courbe des points D et D', ou des points où $\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} = 0$, nous savons que son sommet tombe à l'intérieur du pli. De ce nouveau lieu géométrique, $w_{sf} = 0$, situé entre les deux, nous ne savons pas, il est vrai, a priori comment son sommet est situé par rapport au sommet du pli. Il est toutefois à prévoir que, si la distance entre le sommet du pli et celui de la courbe $v_{sf} = 0$ est considérable, la probabilité sera bien grande que le lieu $w_{sf} = 0$ enveloppe aussi le pli. La situation du point de plissement de la fig. 7 est conforme à cette supposition, mais dans le cas de la fig. 8 c'est probablement le contraire qui a lieu.

Pour tous les points de la courbe $v_{sf} = 0$ on a

$$T\left(\frac{dp}{dT}\right)_{xf} = p + \left(\frac{\partial \varepsilon_f}{\partial v_f}\right)_{Tx}$$

ou bien

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{xf} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{vx}.$$

Nous aurions pu arriver immédiatement à cette conclusion. Nous la déduisons en effet immédiatement de:

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{vx} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{Tx} dv + \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT} dx$$

en maintenant x constant et posant $\frac{\partial p}{\partial v}$ ou $\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} = 0$.

---

[1]) A propos de la valeur de $(\varepsilon_{sf})_v$, voir aussi: Systèmes ternaires.

De la relation :

$$T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{xf} = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{vx} + \frac{(\varepsilon_{sf})_s}{v_{sf}},$$

où $(\varepsilon_{sf})_v$ est négatif, nous déduisons

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{xf} > \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{vxf}$$

quand v_{sf} est négatif, et l'inégalité contraire dans l'autre cas.

Si nous comparons la valeur de $T\,\frac{dp}{dT}$, relative à la pression du système des trois phases dans le voisinage immédiat d'un point de plissement, avec la valeur de $T\left(\frac{dp}{dT}\right)$ correspondant à l'équilibre entre une phase solide et une phase fluide, il est possible de prouver de diverses façons que ces deux grandeurs sont égales entr'elles. La fig. 7 a été dessinée conformément à cette circonstance, tandis que la fig. 8 fait voir dans la courbe de pression, près de P, un changement spontané de direction qui en réalité n'existe pas. La courbe qui s'élève à partir de P aurait dû être courbée de telle façon que sa direction initiale coïncidât avec celle de la pression du système des trois phases.

Comme le plan tangent à la surface (p, T, x_f) est perpendiculaire au plan de la figure, puisqu'il contient la perpendiculaire en P au plan du tracé, chaque courbe de cette surface passant par P se projettera suivant l'intersection de ce plan tangent avec le plan de la figure; il faut donc que toutes les courbes qui partent de P, tant celles qui s'élèvent que celles qui s'abaissent, se projettent suivant cette intersection et viennent dans le prolongement les unes des autres. Cela résulte d'ailleurs des formules de la p. 170. On a en effet, pour le système des trois phases,

$$T\,\frac{dp}{dT} = \frac{\dfrac{w_{s1}}{x_s - x_1} - \dfrac{w_{21}}{x_2 - x_1}}{\dfrac{v_{s1}}{x_s - x_1} - \dfrac{v_{21}}{x_2 - x_1}}.$$

Or, dans le voisinage immédiat d'un point de plissement (*Cont.* II, p. 125) $\frac{w_{21}}{x_2 - x_1}$ et $\frac{v_{21}}{x_2 - x_1}$ s'annulent, et $\frac{dp}{dT} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_x$.

Une dernière remarque encore pour finir. Puisque nous avons établi l'existence des sommets des courbes $v_{sf} = 0$ et $w_{sf} = 0$, nous devons conclure aussi que les complications, qui se présentent dans l'allure des sections (p, x) et (p, T) de la surface des phases fluides coexistant avec le solide, restent limitées au voisinage des phases critiques. Il n'est donc pas certain que les deux tangentes verticales existent encore dans une section $x = \text{Cte}$, prise p. ex. à égale distance de x_c et x_a. Dès que ces deux tangentes se sont confondues, la section ne présente plus aucun point particulier, et il n'y a plus de solidification rétrograde.

SUR LE GALVANOMÈTRE À CORDE,

(Deuxième communication)

PAR

W. EINTHOVEN.

Dans ma première communication sur le „nouveau galvanomètre" [1]), je me suis surtout proposé d'exposer le principe et la théorie de cet instrument. Dans cette seconde communication sur le même sujet j'en ferai voir l'utilité pratique, surtout pour des mesures électrophysiologiques.

Je rappellerai que l'appareil se compose essentiellement d'un fil de quartz argenté, tendu comme une corde de violon dans un champ magnétique intense. Quand il est traversé par un courant électrique, ce fil s'écarte de sa position d'équilibre, perpendiculairement à la direction des lignes de force, et l'écart peut être mesuré directement à l'aide d'un microscope à micromètre-oculaire.

Depuis ma première communication, j'y ai apporté plusieurs perfectionnements assez importants; entre autres j'ai fait en sorte que l'on puisse diminuer la tension du fil, car, plus cette tension est faible, plus l'écart pour un même courant est grand.

---

[1]) Ces *Archives*, (2), 6 (Livre jubilaire de M. Bosscha), 625, 1901. Par suite d'une erreur de calculs, quelques données ont eté communiquées avec une valeur deux fois trop faible:

p. 629, l. 9,	au lieu de	1 mm.	lisez	2 mm.
p. 629, l. 28,	„	$\frac{d}{2r}$	„	$\frac{d}{r}$
p. 629, l. 34,	„	475	„	950
p. 633, dern. l.,	„	6×10^5	„	$1{,}2.10^6$

Je me suis d'abord servi d'un fil de quartz de 2,1 μ de diamètre, avec une résistance de 20300 ohms, permettant de constater un courant de $1,79 \times 10^{-10}$ amp. A présent le fil placé entre les pôles de l'aimant est un peu plus épais (2,4 μ de diam.) et a une résistance de 10000 ohms. On peut lui donner une tension si faible que, suivant sa grandeur, l'écart exige de 10 à 15 sec., et que, sous un grossissement de 660 diamètres, un déplacement de 1 mm. de l'image correspond à un courant de 10^{-11} Amp. En expliquant les planches annexées à ce travail je ferai voir que, dans ces conditions, un déplacement de 0,1 mm. peut encore être nettement constaté, de sorte que l'instrument permet de reconnaître un courant de 10^{-12} amp. Les galvanomètres d'autre construction, même les plus sensibles, comme ceux de THOMSON et le galvanomètre à cuirasse de DU BOIS et RUBENS, ne sont pas en état d'indiquer avec certitude l'existence de courants aussi faibles.

La force qui fait dévier la corde, quand elle est traversée par un courant de 10^{-12} amp. dans un champ de 20000 unités C. G. S., est excessivement petite; pour une longueur de 12,5 cm. on peut l'évaluer à $2,5 . 10^{-11}$ gr., soit le quart d'un dix-millionnième de milligramme.

J'avais estimé antérieurement à 30000 C. G. S. l'intensité du champ entre les pôles; mais le fer qui a servi à la fabrication de l'électro-aimant n'a pas donné tout ce que j'en attendais. Par mesure directe j'ai constaté que l'intensité du champ ne peut être que difficilement maintenue à 26000 C. G. S. pendant un temps assez long. Le champ dans lequel j'opérais n'était même ordinairement que 22000 à 23000 C. G. S.

En tendant davantage la corde, on rend plus courte sa période de vibration, mais par là aussi l'écart pour un courant donné devient plus petit. Il est aisé de donner au fil une tension telle qu'un courant donné produise un écart déterminé d'avance, ainsi qu'on peut s'en assurer par l'examen des photogrammes reproduits sur les planches. Ces photogrammes ont été obtenus de la même façon que les courbes de l'électromètre capillaire décrites antérieurement [1]). L'image du milieu de la corde, grossie 660 fois, est projetée sur une fente perpendiculaire à cette image. En avant de la fente est placée une lentille cylindrique, dont l'axe est parallèle à la direction de la fente, et derrière on déplace

---

[1]) Voir mes travaux dans PFLÜGER's *Arch. f. d. gesammte Physiol.* et dans *Onderz. physiol. lab. Leiden*, 2e série.

une plaque photographique dans la direction de l'image. En même temps que l'on enregistre de cette manière les mouvements de la corde, on projette sur la plaque sensible un système de coordonnées suivant l'excellent procédé de GARTEN [1]). Les traits horizontaux s'obtiennent en plaçant tout près de la plaque une échelle de verre divisée en millimètres, dont les traits projettent leur ombre sur la plaque, tandis que les traits verticaux s'obtiennent par la rotation uniforme d'un disque, portant des rayons qui interceptent à des intervalles réguliers la lumière qui tombe sur la fente. Sur mes épreuves j'ai donné aux traits verticaux, comme aux traits horizontaux, une distance de environ 1 mm. Chaque cinquième trait est un peu plus épais que les autres, une particularité que l'on obtient aisément en rendant plus fort chaque cinquième trait de l'échelle placée devant la plaque, et en rendant plus larges de cinq en cinq les rayons du disque tournant.

Le premier photogramme, Pl. I, fig. 1, représente les écarts de la corde, quand le galvanomètre est traversé successivement par des courants de 1, 2 et 3×10^{-9} amp. Dans le système des coordonnées une longueur de 1 mm. en abscisse correspond à 0,1 sec., tandis que 1 mm. sur l'ordonnée correspond à 10^{-10} amp. Bien que la largeur de l'image de la corde soit considérable et ne soit pas absolument nette sur les bords — comme on pouvait s'y attendre, vu le fort grosssissement $\left(\frac{660}{1}\right)$ — il est néanmoins possible de déterminer son déplacement avec une exactitude de 0,1 mm. On n'a qu'à examiner un des bords de l'image, avant et après l'écart, soit à l'oeil nu, soit à la loupe, pour se convaincre que l'écart diffère de la valeur donnée de moins de 0,1 mm. Les intensités de courant sont donc mesurées avec une précision de 10^{-11} amp.

On voit que les écarts sont exactement proportionnels aux intensités de courant, qu'ils sont apériodiques et que, suivant leur grandeur, ils sont accomplis en 1 à 2 secondes. L'amortissement rapide du mouvement doit être attribué à la résistance de l'air, car, pendant l'enregistrement des courbes, j'avais intercalé dans le circuit du galvanomètre une résistance de 1 mégohm, ce qui annulait presque complètement l'amortissement électromagnétique ordinaire.

---

[1]) Dr. SIEGFRIED GARTEN. Ueber rhythmische elektrische Vorgänge im quergestreiften Skeletmuskel. *Abhandl. d. Königl. Sächs. Gesellsch. der Wissensch. zu Leipzig*, Mathem. Phys. Klasse, T. 26, N°. 5, p. 331, 1901.

En réduisant au dixième la tension du fil, on rend le galvanomètre dix fois plus sensible et l'on peut alors constater, comme je viens de le dire, des courants de 10^{-12} amp. Mais, quand la sensibilité est rendue si grande, les écarts ne sont plus proportionnels aux intensités de courant, et il devient difficile d'enregistrer le mouvement du fil, parce que ce dernier ne se déplace plus exactement dans un plan. Cela n'empêche pourtant pas que, dans ces conditions, l'instrument convienne encore pour des observations directes sous le microscope.

La fig. 2, Pl. I, sert à prouver que les écarts à droite et à gauche, correspondant à des déplacements vers le haut et vers le bas sur la figure, sont également grands. La vitesse de déplacement de la plaque sensible est restée la même, c. à d. que 1 mm. en abscisse correspond encore à 0,1 sec. Mais, comme la corde a été tendue par une force 200 fois plus grande, 1 mm. sur l'ordonnée représente 2×10^{-8} amp. Un courant de 4×10^{-7} amp. a été lancé à travers le galvanomètre, tantôt dans une direction, tantôt dans l'autre, et a donc produit des écarts de 20 mm., tantôt à droite, tantôt à gauche. Ici encore il est aisé de se convaincre que les écarts sont égaux à moins de 0,1 mm. près.

Le déplacement du fil est très rapide; pendant son déplacement, il ne projette donc qu'une ombre très légère sur la plaque sensible. Ces lignes ascendantes et descendantes, presque verticales, visibles encore comme des traits fins sur l'épreuve négative originale, ont complètement disparu par la reproduction.

La fig. 3, Pl. I, reproduit le mouvement de la corde occasionné par la fermeture et l'ouverture subite d'un courant de 3×10^{-8} amp. La vitesse de déplacement de la plaque sensible est dix fois plus grande et la tension du fil 10 fois plus forte que dans la fig. 1; l'abscisse 1 mm. revient donc à 0,01 sec. et l'ordonnée 1 mm. à 10^{-9} amp. Le circuit du galvanomètre contient de nouveau 1 mégohm, de sorte que les causes d'amortissement sont les mêmes que pour la fig. 1. Le mouvement est encore apériodique, mais, vu la force 10 fois plus considérable qui produit l'écart, le déplacement est dix fois plus rapide, ce que l'on reconnaît aisément en comparant la grande courbe descendante de la fig. 1 avec une des courbes de la fig. 3, ou mieux encore en superposant des épreuves diapositives des deux figures. On s'aperçoit alors qu'elles se superposent exactement, et, comme pour l'une des figures la vitesse de déplacement de la plaque est dix fois plus grande que pour l'autre,

il est prouvé par là que l'écart se produit dans le premier cas dix fois plus vite que dans le second. Il s'ensuit aussi que dans ces circonstances la résistance que la corde subit de la part de l'air augmente proportionnellement à la vitesse de la corde.

En enregistrant les courbes des figg. 4 et 5 de la planche I, j'ai élevé la vitesse du mouvement de la plaque sensible jusqu'à 250 mm. p. sec., de sorte que absc. 1 mm. = 0,004 sec. La plaque entre graduellement en mouvement et elle n'atteint sa plus grande vitesse qu'après avoir parcouru un chemin de 4 à 5 cm., tandis que les rayons du disque tournant projettent leur ombre régulièrement tous les 0,004 sec. Il en résulte que sur le premier sixième du photogramme le système de coordonnées est comprimé parallèlement à l'axe des abscisses.

Dans la figure 4, une ordonnée d'un mm. correspond à 2×10^{-8} amp., tandis qu'elle correspond à 3×10^{-8} amp. dans la fig. 5. Les deux figures nous apprennent quelle est la limite de sensibilité pour laquelle le mouvement est encore apériodique. Chez la fig. 4 un courant de 4×10^{-7} amp. a été brusquement lancé à travers le galvanomètre et a été rompu tout aussi subitement; dans le cas de la fig. 5, j'ai fait la même chose avec un courant de 6×10^{-7} amp. A première vue on dirait que l'écart de la fig. 4 est encore apériodique, pendant qu'il se produit en 0,009 sec. environ. Mais le mouvement de la fig. 5 est déjà nettement oscillatoire, et la durée d'une demi-oscillation est à peu près 0,006 sec.

En enregistrant ces deux figures je n'ai intercalé dans le circuit du galvanomètre qu'une résistance insignifiante, de sorte que le mouvement a été arrêté ici non seulement par le frottement de l'air, mais encore par l'amortissement électromagnétique. La fermeture et l'ouverture du courant étaient obtenues par une clef intercalée dans le circuit principal, tandis que le circuit galvanométrique, placé en dérivation, était toujours fermé. Dans ces conditions l'amortissement électromagnétique, produit dans le circuit galvanométrique par fermeture du courant, est toujours le même qu'au moment de l'ouverture, et on s'attendrait donc à observer une identité complète des courbes ascendantes et descendantes. Les figures 4 et 5, surtout la première, ne répondent pas à cette attente. En effet, quand on considère attentivement la fig. 4, on observe déjà une trace de périodicité dans les courbes descendantes, c. à d. au moment de l'ouverture, tandis que les courbes ascendantes, enregistrées au moment de la fermeture, sont encore absolument

apériodiques. Dans les lignes descendantes, la corde dépasse l'état d'équilibre d'environ 0,3 mm.

L'explication de ce phénomène pourrait être cherchée dans le fait que le contact de la clef ne s'établit pas immédiatement; mais les inégalités dans la courbe, qui en seraient la conséquence, font complètement défaut. Je tiens pour plus probable une influence de la capacité du circuit principal, qui contenait une boîte de résistance de 100000 ohms, dépourvue d'induction. Dans tous les cas ces courbes font voir l'extrême précision avec laquelle on peut effectuer des observations à l'aide du galvanomètre à corde.

Mentionnons à présent quelques particularités relatives à l'ensemble des cinq photogrammes de la planche I. Pour que l'image de la corde soit également nette en tous les points du champ, il faut que la corde se meuve dans un plan perpendiculaire à l'axe optique du microscope de projection. Vu le grossissement considérable, un déplacement de 0,5 μ dans la direction de cet axe optique suffit déjà à produire un flou sensible de l'image. La netteté des photogrammes prouve que ce déplacement ne se produit pas.

On remarquera ensuite la constance parfaite du zéro et l'égalité absolue des écarts. L'observation à l'œil nu ou à la loupe ne permet pas d'apprécier ces propriétés à leur juste valeur. Peut-être qu'en effectuant des mesures à l'aide d'un microscope, — à peu près suivant la méthode appliquée en astronomie, pour la détermination exacte du lieu des étoiles sur des photographies célestes —, on arriverait à des résultats plus précis. Mais dans la plupart des cas de pareilles mesures seraient trop compliquées.

Pour l'utilité pratique de l'instrument il sera important dans beaucoup de circonstances, en particulier pour des mesures électrophysiologiques, de pouvoir lui donner exactement une sensibilité déterminée d'avance. La seule inspection à l'œil nu permet déjà de reconnaître, dans presque toutes les figures de la planche I, qu'on y parvient avec une précision d'au moins 0,1 mm. sur un écart de 30 à 40 mm.; c. à d. que l'erreur ne dépasse pas 2,5 à 3 pour mille. Ce n'est que dans la fig. 5 que l'on observe un déficit réel de 0,1 mm. environ, une erreur que l'on aurait toutefois pu éviter par un peu plus de soins.

Il est presque inutile de dire que le galvanomètre est insensible à des variations du champ magnétique extérieur. Il a été protégé efficacement contre des courants d'air et il n'est pas fort influencé par des trépidations

du sol. Il repose sur le même pilier de pierre qu'un grand disque en fer-blanc, à rayons, mis en mouvement rapide par un moteur électrique. Ce moteur ne se trouve qu'à quelques centimètres du galvanomètre et un autre moteur, tout pareil, relié à un lourd volant, qui donne son mouvement à la plaque sensible, est établi un peu plus loin sur le même pilier. Cependant, sur les photographies on n'observe pas trace d'une influence de secousses mécaniques.

La sensibilité normale d'un galvanomètre [1]) a toujours été calculée jusqu'ici par la formule suivante:

$$E_1 = \frac{a}{10\, d\, t^2\, I \sqrt{w}}, \tag{1}$$

où a est l'écart en mm.,
d la distance de l'échelle en mm.,
I l'intensité du courant en amp.,
t la durée d'une vibration complète (∞) en sec.
et w la résistance intérieure du galvanomètre en ohms.

Si l'on veut tenir compte de la dimension du miroir, la formule précédente doit être remplacée par:

$$E_2 = \frac{ar}{10\, d\, t^2\, I \sqrt{w}}, \tag{2}$$

où r est le rayon du miroir en mm.

Pour un instrument qui ne porte pas de miroir, et dont la partie mobile est observée à l'aide d'un microscope, on peut poser $\frac{r}{d} = \frac{N}{v}$ [2]), où N est l'ouverture numérique de l'objectif employé et v le grossissement. L'ouverture numérique des meilleurs objectifs secs est de 0,95. Mettant en nombre rond 1, la sensibilité normale devient

$$E_3 = \frac{a}{10\, t^2\, I\, v \sqrt{w}}. \tag{3}$$

---

[1]) Voir W. E. Ayrton et F. Mather; *Phil. Mag.*, (5), 46, 349, 1898. Voir aussi H. du Bois et H. Rubens, *Zeitschr. f. Instrum.*, 20, 74, 1900 et F. Kohlrausch. Lehrb. d. prakt. Phys., 9e Aufl., p. 361, 1901.

[2]) Voir ces *Archives*, (2), 6, 629, 1901.

La sensibilité normale du galvanomètre à corde peut être déduite des photogrammes obtenus dans le cas de grandes oscillations du fil. Quand la tension du fil est telle qu'un écart $a = 1$ mm. est produit par un courant de $I = 10^{-7}$ amp., une oscillation complète est accomplie en $t = 0{,}004$ sec. L'écart est mesuré par un grossissement $v = 660$, et la résistance w de la corde $= 10000$ ohms. Au moyen de la formule (3) on trouve donc pour sensibilité normale $9{,}5 \times 10^5$, ou bien, quand on remplace $\sqrt{w}$ par $w^{2/5}$:

$$2{,}38 \times 10^6.$$

Pour la corde dont je me suis servi en premier lieu, cette sensibilité normale était $1{,}2 \times 10^6$.

Rappelons enfin que le fil de quartz du galvanomètre peut être remplacé par un fil de platine ou de bronze phosphoré, dont la résistance est beaucoup plus faible. Même avec une corde grossière, à faible résistance, le galvanomètre peut encore rendre de grands services; mais il ne présente tous ses avantages que quand la corde est mince et que la résistance intérieure peut être considérable. Le fil de quartz de 10000 ohms de résistance, dont il vient d'être question, obéit encore à une force électromotrice de 10^{-8} volts.

Appendice.

Il semble que pour la mesure de courants très faibles cet instrument l'emporte en sensibilité sur tous les autres. Il va de soi qu'en théorie il n'y a pas de limite à la sensibilité d'un galvanomètre quelconque pour un courant constant. On peut augmenter tant qu'on veut la période d'oscillation des aimants ainsi que la distance de l'échelle, et obtenir ainsi théoriquement la sensibilité que l'on désire. Ce sont les difficultés pratiques qui y mettent des bornes. C'est ainsi que l'on a à lutter contre l'inconstance du zéro, produite par un grand nombre d'influences et d'autant plus embarassante que la durée des oscillations est plus grande.

C'est là sans doute la raison pour laquelle on préfère l'emploi d'un électromètre à celui d'un galvanomètre, pour la mesure de courants très faibles, p. ex. dans la détermination des grandes résistances d'isolateurs et dans l'étude de l'action ionisante des substances radioactives.

Dans leurs recherches, devenues célèbres, qui conduisirent à la découverte du radium, M. et Mme. CURIE [1]) ont jugé le degré d'activité de diverses substances par leur pouvoir de rendre l'air conducteur. La conductibilité de l'air fut mesurée au moyen d'un électromètre. Cet instrument devait être chargé par un courant traversant une couche d'air conductrice, et la rapidité avec laquelle l'électromètre se chargeait servait de mesure à l'intensité du courant.

On conçoit que cette méthode de déterminer une intensité de courant n'était pas très simple; aussi M. et Mme. CURIE ont-ils préféré recourir dans la suite à une méthode de compensation à l'aide d'une tige de quartz piézo-électrique. La charge que l'électromètre recevait par la couche d'air conductrice était compensée par une charge contraire provenant du quartz. On y arrivait en soumettant la tige de quartz à une traction toujours croissante, notamment en mettant continuellement de nouveaux poids sur un plateau suspendu à la tige. De cette façon l'image fournie par le miroir de l'électromètre était maintenue au zéro, et l'augmentation de la pression avec le temps donnait la mesure du courant, donc aussi la mesure de la conductibilité de l'air.

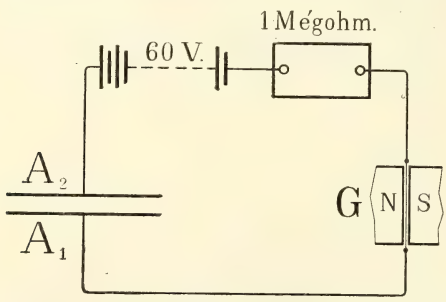


Fig. 1.

De pareilles mesures s'effectuent beaucoup plus simplement à l'aide du galvanomètre à corde.

J'ai relié l'instrument à deux plaques de laiton isolées A_1 et A_2 (fig. 1), circulaires, d'un diamètre d'environ 25 cm., et placées en face l'une de l'autre à une distance d'environ 2 cm. Dans le circuit reliant le galvanomètre aux plaques j'intercalai la batterie de 60 volts de mon laboratoire et une résistance d'un mégohm.

La sensibilité du galvanomètre fut réglée de manière à donner un écart de 1 mm. pour un courant de 2×10^{-11} amp.; dans ces conditions la durée d'un écart était de 5 à 7 sec. J'interposai maintenant entre A_1 et A_2, en le déposant sur A_1, un plateau circulaire dont une portion

[1]) Voir e. a. Mme. SKLODOWSKA CURIE, Recherches sur les substances radioactives. *Ann. de Chim. et de Phys.*, (7), 30, 99, 1903.

centrale, d'environ 20 cm. de diamètre, était recouverte de poudre de trioxyde d'uranium (hydraté). Le galvanomètre présenta alors un écart de 2,5 mm. Dès que j'éloignais la poudre d'uranium, le galvanomètre revenait exactement au zéro.

J'ai fait cette observation à diverses reprises, en interposant entre les plaques du condensateur et retirant tour à tour la poudre d'uranium, et chaque fois je constatais la même déviation d'exactement 2,5 mm. Chaque mesure s'effectuait en 5 à 7 secondes et puisque, comme je l'ai démontré, un écart de 0,1 mm. était encore sensible, on peut estimer à 4 % la précision de la mesure.

Le courant ainsi constaté était de 5×10^{-11} amp., c. à d. du même ordre de grandeur que les intensités calculées par Mme. Curie pour d'autres combinaisons de l'uranium, et examinées dans des conditions analogues à l'aide de l'électromètre et du quartz piézoélectrique.

Je ferai encore brièvement mention de quelques expériences que j'ai faites avec quelques milligrammes d'un sel de radium. Quand j'interposais le radium entre les plaques du condensateur, je constatais qu'une tension de 2 volts était suffisante pour donner à l'image de la corde un écart de quelques centimètres. Par une tension de 40 volts on obtenait le même résultat en tenant la préparation de radium à 1 mètre des plaques. A chaque distance du fragment de radium aux plaques correspondait une indication déterminée du galvanomètre, et il n'y avait évidemment aucune difficulté à faire sortir l'image de la corde des limites de l'échelle, en approchant suffisamment le radium. Dans toutes ces expériences on remarquait que l'écart du galvanomètre ne subissait pas la moindre variation quand la préparation de radium ou d'uranium restait à la même distance.

Ces observations prouvent d'ailleurs combien il doit être aisé de mesurer, à l'aide du galvanomètre à corde, la résistance d'un isolant. L'expérience faite à l'aide du trioxyde d'uranium prouve en effet que la résistance de la couche d'air entre les deux plaques du condensateur était de $\frac{60}{5 \times 10^{-11}} = 1,2.10^{12}$ ohms, soit plus d'un million de mégohms. Par un écart galvanométrique permanent je puis donc, à l'aide de la batterie de 60 volts de mon laboratoire, mesurer une résistance isolante de 6×10^{13} ohms.

Comme application du galvanomètre à corde, je mentionnerai encore la mesure de courants très faibles, tels que ceux qui se produisent sous

l'influence de l'électricité atmosphérique. A l'extrémité d'un long bâton on fixe une lampe à alcool; un fil conducteur isolé relie la flamme à une des extrémités de la corde, tandis que l'autre extrémité est mise en communication avec le sol. Dans ces conditions on constate un écart permanent du galvanomètre, dès qu'on élève la lampe à l'air libre en dressant la tige qui la porte; cet écart diminue et disparaît dès qu'on abaisse le bâton et qu'on rentre avec la lampe, mais il reparaît dès qu'on ramène la lampe à l'air libre et qu'on élève le bâton. Dans ces expériences l'écart du galvanomètre subissait généralement quelques oscillations, évidemment produites par le vent qui, en agitant la flamme, modifiait le contact entre la flamme et l'extrémité du fil conducteur.

L'utilité pratique du galvanomètre à corde ne se borne pas à la mesure de courants très faibles; on peut aussi se servir de cet instrument pour montrer de petites charges et surtout pour observer avec précision des variations rapides de faibles forces électromotrices ou de faibles intensités de courant. Grâce à la promptitude avec laquelle il réagit sur de faibles courants il pourra, sans aucun doute, être appliqué avantageusement à la télégraphie sous-marine.

On peut aisément calculer quelle est la plus petite quantité d'électricité que l'instrument permet de déceler. Supposons qu'une résistance très grande soit intercalée dans le circuit galvanométrique, de sorte que l'on puisse négliger l'amortissement électromagnétique du mouvement de la corde. Lançons brusquement dans le fil un courant d'intensité constante. Le mouvement que le fil prend dans ces circonstances a été exactement reproduit dans les photogrammes 1 et 3 de la planche I. En théorie le fil doit prendre, au moment où le courant commence, une certaine accélération due à une force électromagnétique, et le mouvement doit rester accéléré jusqu'au moment où la résistance de l'air, correspondant à la vitesse acquise, fait équilibre avec la résultante de la force électromagnétique et de la tension du fil.

Si la tension du fil est suffisamment faible, la durée de l'accélération du mouvement est assez petite, par rapport à la durée totale de l'écart, pour pouvoir être négligée. On peut parler dans ces conditions d'une vitesse initiale et l'on n'a plus besoin de tenir compte de la masse du fil. Cette vitesse initiale est proportionnelle à l'intensité du courant; pour une image de la corde, obtenue avec le grossissement que nous avons

appliqué, nous pouvons l'évaluer à environ 20 mm. par seconde pour un courant de 10^{-9} amp. [1])

Un courant de 10^{-9} amp. ne doit donc durer que $\frac{1}{200}$ sec. pour produire un écart de 0,1 mm., et comme les photogrammes prouvent qu'il y a moyen de constater encore un tel écart, nous voyons qu'il y a moyen d'observer une quantité d'électricité de 5×10^{-12} amp. sec. Cette quantité correspond à la charge produite, par un potentiel de 5×10^{-6} volts, dans un condensateur d'un microfarad de capacité, ou encore à la charge d'une sphère de 4,5 cm. de rayon quand le potentiel est d'un volt.

Comme la vitesse initiale est proportionnelle à l'intensité du courant, ainsi que je viens de le dire, nous voyons que, quand le galvanomètre est traversé par une petite quantité d'électricité, l'écart est déterminé uniquement par cette quantité d'électricité: il est le même pour un courant intense, mais de courte durée, que pour un courant faible mais d'une durée d'autant plus longue, à condition toutefois que, même dans ce dernier cas, la durée du courant soit suffisamment petite.

Les propriétés du galvanomètre à corde font prévoir une deuxième conséquence, également très remarquable. Quand on augmente la tension du fil, la vitesse avec laquelle s'accomplit l'écart doit augmenter, mais en même temps doit diminuer la grandeur de l'écart qui correspond à un courant d'intensité déterminée. Ainsi que les photogrammes l'ont déjà fait voir, la variation de sensibilité *pour une corde qui n'est pas fortement tendue* est inversement proportionnelle à la variation dans la vitesse de l'écart, ce qui fait que pour une intensité de courant déterminée la vitesse initiale doit être la même, quel que soit le degré de tension du fil. Il en résulte cette proposition, paradoxale en apparence, que dans ces conditions l'écart produit par une petite quantité d'électricité, traversant rapidement le fil, doit être indépendant de la tension du fil.

L'expérience a pleinement confirmé ce résultat de nos considérations,

---

[1]) Cette valeur de 20 mm. n'est qu'approchée. Je compte bientôt donner une description plus détaillée et plus précise du mouvement de la corde dans diverses circonstances. A ce propos je comparerai l'influence de la résistance de l'air avec celle de l'amortissement électromagnétique. Il serait évidemment recommandable d'enfermer la corde dans un espace hermétiquement clos, de manière à pouvoir opérer à volonté, soit dans le vide, soit dans l'air comprimé.

et quiconque n'est pas familiarisé avec l'instrument est surpris de voir que, quand la tension du fil est rendue relativement beaucoup plus forte, c. à d. quand la sensibilité pour un courant constant est considérablement diminuée, la sensibilité pour une petite quantité d'électricité qui traverse rapidement le fil est cependant restée a peu près la même.

L'application pratique en est évidente. Chaque fois qu'on veut faire voir des variations rapides de tension électrique, sans qu'on ait à craindre l'influence perturbatrice de variations lentes de l'intensité de courant, — et c'est dans ces conditions que l'on doit faire beaucoup de recherches électrophysiologiques —, on est obligé de tendre assez fortement la corde.

Cette sensibilité pour de petites quantités d'électricité traversant rapidement le fil, plus encore que la sensibilité pour un courant constant, fait du galvanomètre à corde un instrument particulièrement approprié à l'examen d'un grand nombre de phénomènes, dont l'étude a été entreprise jusqu'ici à l'aide d'un électromètre.

Quand on relie au sol une des extrémités de la corde, et l'autre à un conducteur isolé, p. ex. une boîte de résistances, l'influence produite par un bâton d'ébonite électrisé que l'on approche de la boîte suffit à jeter l'image de la corde hors du champ.

Un mouvement unique d'approche ou de recul du bâton occasionne évidemment un double mouvement de la corde, qui revient nécessairement au zéro quand on arrête le bâton. Même quand on se place à quelques mètres de distance de la boîte de résistances et que l'on frotte le bâton d'ébonite à l'aide d'un lambeau d'étoffe de soie, on constate des écarts galvanométriques, notamment un mouvement de va et vient de la corde correspondant à chaque déplacement simple de la main.

Quand j'avais mis de côté le bâton d'ébonite et l'étoffe de soie, je constatais qu'il suffisait même d'approcher la main de la boîte de résistances pour observer encore un écart de quelques millimètres. Pour un mouvement d'approche rapide la corde présentait un écart instantané dans un sens, tandis que le retrait de la main occasionnait un écart égal en sens contraire. Même la simple agitation des doigts dans le voisinage d'une des clefs faisait trembler la corde. Je dois d'ailleurs bien faire observer que je ne touchais pas à la boîte, de sorte qu'il ne pouvait être question en aucune façon d'une courant ordinaire s'établissant entre le corps et le sol, à travers le galvanomètre.

Je ne trouvai pas immédiatement l'explication du phénomène. Je songeai d'abord à la possibilité que le corps ou la main fussent chargés à un certain potentiel, et que l'action fût due à une influence comme celle produite par le bâton d'ébonite. Mais le potentiel d'une des mains d'une personne non-isolée est bien trop faible pour expliquer l'écart de la corde. J'ai pu me convaincre aussi que les effets d'habillement, une manche de laine p. ex., n'étaient pour rien dans le phénomène. Quand j'approchais brusquement un disque métallique, communiquant avec le sol par un fil conducteur, et dont on pouvait par conséquent raisonnablement admettre qu'il avait le même potentiel que la corde et la boîte de résistances, ou que je l'éloignais brusquement, j'observais les mêmes écarts qu'avec la main.

Ces écarts n'étaient, du reste, pas considérablement modifiés quand le disque mobile était chargé au moyen d'un accumulateur, soit à un potentiel de + 2, soit à un de — 2 volts.

L'idée que cet étrange phénomène serait une conséquence de mouvements de l'air, produisant de l'électricité par frottement, dut être immédiatement rejetée, lorsque je n'obtins aucun résultat en dirigeant, à l'aide d'un soufflet, un courant d'air puissant sur la boîte de résistances.

Finalement j'ai reconnu que l'explication du phénomène était très simple. La plaque d'ébonite recouvrant la boîte de résistances est elle-même un peu chargée et les lignes de force électriques s'étendent en arcs de courbes entre cette ébonite et les clefs de la boîte. Or, dès qu'un conducteur quelconque est amené dans le voisinage, ces lignes de force se déforment, et il en résulte nécessairement un mouvement électrique entre le métal de la boîte et le sol, à travers le galvanomètre.

L'exactitude de cette explication a pu être aisément démontrée en frottant la plaque d'ébonite de la boîte de résistances, pour lui donner un potentiel plus élevé. Après cette opération, le phénomène s'observait avec une intensité beaucoup plus grande.

Une preuve caractéristique de l'usage que l'on peut faire du galvanomètre à corde, comme instrument sensible et à indications rapides, est fournie par la facilité et la pureté avec lesquelles il enregistre les sons. Quand on combine au galvanomètre un téléphone Siemens, les ondes sonores, qui viennent frapper la plaque du téléphone, produisent des courants d'induction qui font dévier le fil en le traversant.

Dès qu'on fait entendre un son de hauteur quelconque et d'intensité

constante, l'image de la corde semble élargie d'une façon particulière. Dans le champ clair, cette image, d'abord noire et mince, est dilatée en une bande large de plusieurs centimètres, grise, et d'autant plus pâle que sa largeur est plus grande. Le milieu de la bande correspond toujours à la position d'équilibre du fil de quartz. Quant aux bords, ils sont un peu plus foncés que le reste de la bande.

Cette apparence s'explique parfaitement en admettant que la corde exécute des vibrations régulières et rapides, ayant la même période que les ondes sonores qui viennent frapper le téléphone.

Une particularité encore mérite d'être remarquée. Quand on chante contre la plaque du téléphone la voyelle *a* ou *o*, on voit la bande grise se séparer en sections. A l'intérieur des bords réels on en voit d'autres (secondaires et tertiaires) placés symétriquement par rapport au milieu de la bande. Ils doivent évidemment leur origine à l'existence, à côté de la note fondamentale, d'harmoniques qui sont également reproduites par la corde, de sorte que le mouvement de cette dernière est composé d'un certain nombre de vibrations de période et d'amplitude différentes. Je compte analyser bientôt le phénomène par la photographie.

Quand on modifie l'intensité du son, on voit immédiatement la bande grise changer de largeur, et à l'instant précis où le bruit cesse on voit de nouveau l'image noire et mince du fil, immobile dans le champ éclairé.

Quand on remplace le téléphone par un microphone à bobine d'induction appropriée, on observe les mêmes phénomènes, mais cette nouvelle combinaison a considérablement augmenté la sensibilité de l'appareil. Des bruits très faibles produisent déjà l'élargissement de l'image, et l'on est surpris de voir la corde réagir avec force sur tout mot, ou plutôt toute syllabe prononcée à voix basse à quelques mètres de distance du microphone. Le fil revient en repos dès que le bruit cesse pour un moment.

Des sons aussi faibles que les bruits du coeur d'un lapin sont reproduits à merveille par le galvanomètre.

A côté de l'étude des voyelles et des bruits du coeur, il y a en physiologie un autre champ d'investigation encore où le galvanomètre pourra être appliqué avec succès. Je communiquerai dans la note suivante quelques nouveaux résultats fournis par l'étude de l'électrocardiogramme humain. Je m'occupe en ce moment de recherches concernant les courants nerveux, et je puis déjà dire dès à présent que l'on peut

faire voir et enregistrer le courant d'action d'un nerf occasionné par une excitation simple. On n'a jamais observé, à ma connaissance, les courants d'action du nerf sciatique d'une grenouille, dus à l'excitation produite par l'ouverture et la fermeture d'un courant de pile ascendant et descendant. Le galvanomètre à corde les montre avec tous les détails prévus par la loi des secousses de Pflüger, détails dont l'existence n'était rendue probable jusqu'ici que par l'observation des contractions musculaires. On constate d'ailleurs la superposition des phénomènes de l'électrotonus à ceux du courant d'action.

Je ne crois donc pas me faire illusion en prévoyant que cette étude ouvrira de nouveaux points de vue dans la nature de la réaction d'un nerf sur différentes excitations et la façon dont cette réaction se produit.

ENREGISTREMENT GALVANOMÉTRIQUE DE L'ÉLECTROCARDIOGRAMME HUMAIN ET CONTRÔLE DES RÉSULTATS OBTENUS PAR L'EMPLOI DE L'ÉLECTROMÈTRE CAPILLAIRE EN PHYSIOLOGIE [1],

PAR

W. EINTHOVEN.

La première étude électrophysiologique que j'ai entreprise à l'aide du galvanomètre à corde est celle de la forme de l'électrocardiogramme humain, découvert par M. Aug. D. Waller [2]. Ce cardiogramme n'a été obtenu jusqu'ici qu'à l'aide de l'électromètre capillaire. Toutefois, la courbe tracée par cet instrument ne donne par la simple inspection qu'une idée tout à fait fausse des variations de différence de potentiel, qui ont réellement eu lieu pendant l'enregistrement. Ces variations doivent être déduites par le calcul de la forme de la courbe obtenue et des propriétés du tube capillaire employé. On arrive ainsi à construire une nouvelle courbe dont la forme traduit exactement les variations de potentiel qui se sont réellement produites.

J'en donnerai un exemple [3].

La fig. 1 reproduit la courbe enregistrée de l'électrocardiogramme de M. v. d. W., le courant étant dérivé de la main droite à la main gauche; la fig. 2 reproduit la courbe construite. La différence entre les deux est manifeste. On n'a qu'à comparer les maxima C et D de la courbe tracée avec les maxima correspondants R et T de la courbe

---

[1]) Cette étude a été entreprise pour satisfaire au désir exprimé par la *Commission internationale de contrôle des instruments enregistreurs et d'unification des méthodes en physiologie.*

[2]) Augustus D. Waller. On the electromotive changes, connected with the beat of the mammalian heart and of the human heart in particular. *Phil. Trans. of the Roy. Soc. of London*, 180, B, 169—194, 1899.

[3]) Voir Pflüger's *Archiv*, 60, 1895 et *Onderzoekingen physiol. lab. Leiden*, (2), 2.

construite. La dernière courbe seule donne le rapport exact de ces maxima.

Ce que je dis ici de l'électrocardiogramme s'applique en général à toute courbe enregistrée à l'aide de l'électromètre capillaire, quand elle

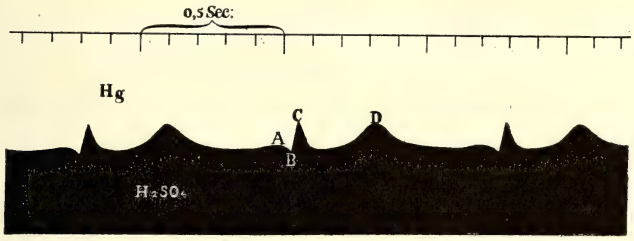


Fig. 1.

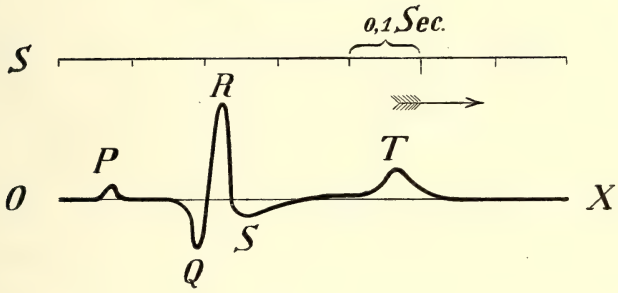


Fig. 2.

doit reproduire des changements de potentiel relativement rapides. Dans ces cas on sera toujours obligé de déduire par construction, de l'une ou l'autre façon, de la courbe originale une nouvelle courbe; cette construction nécessite d'ailleurs des mesures précises, et le plus souvent aussi quelques calculs.

La méthode que j'ai en vue ici, et que j'ai réellement appliquée à l'étude des cardiogrammes, se rapporte à des courbes que l'on peut aisément étudier dans un système de coordonnées rectangulaires [1]).

[1]) Voir W. Einthoven. Lippmann's Capillar-Electrometer zur Messung schnell wechselnder Potentialunterschiede. Pflüger's *Archiv*, 56, 528, 1894. — Ueber den Einfluss des Leitungswiderstandes auf die Geschwindigkeit der Quecksilberbewegung in Lippmann's Capillar-Electrometer. *Ibid.*, 60, 91, 1895. — Ueber die Form des menschlichen Elektrocardiogramms. *Ibid.*, 60, 101, 1895. Voir aussi plusieurs notes du même auteur dans *Onderzoekingen Physiol. lab. Leiden*, 2e série.

Mais auparavant on avait déjà analysé d'autres courbes, fournies par l'électromètre capillaire, dont les points zéro étaient placés sur un cercle On les avait obtenues en fixant la plaque sensible sur un pendule [1]).

Dernièrement, M. GARTEN [2]) a décrit une simplification des mesures dans un système de coordonnées rectangulaires; dans son travail il donne d'ailleurs un aperçu des autres méthodes d'analyse.

Mieux que l'électromètre capillaire, le galvanomètre à corde est en état de réagir sur des variations rapides de différence de potentiel, et en particulier il enregistre directement l'électrocardiogramme humain à peu près avec les véritables proportions.

Nous allons maintenant tâcher de comparer le galvanomètre à corde avec l'électromètre capillaire; à cet effet nous devons en premier lieu tenir compte de cette circonstance que l'écart du galvanomètre fait connaître une intensité de courant, et l'écart de l'électromètre capillaire une tension électrique. Mais à ce propos nous devons remarquer que, chaque fois que l'on mesure des variations de potentiel ou d'intensité de courant, le ménisque mercuriel aussi bien que la corde galvanométrique sont en mouvement; et pendant le mouvement du mercure l'électromètre capillaire doit être chargé ou déchargé par un *courant électrique*, tandis que la corde produit dans le champ magnétique une *force électromotrice* en sens contraire. De plus, quand la résistance est constante et considérable et que la selfinduction est négligeable, comme c'est toujours le cas dans des recherches électrophysiologiques, l'intensité de courant est à chaque instant proportionnelle à la force électromotrice active. La différence de principe qui existe entre l'électromètre et le galvanomètre n'est donc pas un empêchement à la comparaison des deux instruments.

Le galvanomètre à corde présente certains avantages sur l'électromètre capillaire.

1°. Dans plus d'un cas, et en particulier dans le cas de l'enregistre-

---

[1]) Voir G. J. BURCH. On a method of determining the value of rapid variations of a difference of potential by means of the capillary electrometer. *Proceed. of the Roy. Soc. of London*, 48, 89, 1890. — On the time-relations of the excursions of the capillary electrometer. *Phil. Trans. of the Roy. Soc. of London.* 183, A, 81, 1892. — J. BURDON-SANDERSON. The electrical response to stimulation of muscle; Part. II. *Journ. of Physiol.*, 23, 325, 1898.

[2]) S. GARTEN. Ueber ein einfaches Verfahren zur Ausmessung der Capillarelectrometer-Curven. PFLÜGER's *Archiv*, 89, 613, 1902.

ment de l'électrocardiogramme humain, le déplacement du galvanomètre à corde sera plus prompt et plus considérable que celui de l'électromètre capillaire. Cette plus grande sensibilité du galvanomètre à corde doit être attribuée pour une partie à cette circonstance, que malgré sa plus grande longueur un mince fil de quartz est bien plus léger qu'un fil mercuriel dans l'électromètre. Ce fil de quartz peut être dix fois plus mince, donc avoir une section cent fois plus petite, et en outre le poids spécifique du quartz fondu est 5 à 6 fois plus petit que celui du mercure. Dans le calcul de l'énergie de mouvement du fil de quartz, on doit d'ailleurs tenir compte de ce que son milieu, c. à d. la portion qui se déplace le plus, est seule observé au microscope. Toutes les autres portions sont animées d'un mouvement plus faible.

2°. En modifiant la tension du fil il est aisé de faire varier la sensibilité du galvanomètre entre des limites assez larges et de lui donner avec une grande précision telle valeur que l'on veut. Dans l'enregistrement des courbes on est donc conduit tout naturellement à satisfaire au désir de la *Commission internationale de contrôle des instruments enregistreurs et d'unification des méthodes en physiologie.* Il n'y a pas la moindre difficulté à faire en sorte qu'il existe un rapport simple entre le nombre de millimètres d'un écart et le nombre de millivolts de la tension électrique correspondante, ou le nombre de microampères du courant.

3°. Chez le galvanomètre à corde l'écart est rigoureusement proportionnel à l'intensité du courant, et l'égalité des écarts de droite et de gauche est parfaite; chez l'électromètre capillaire, au contraire, la proportionnalité entre les écarts et les différences de potentiel, aussi bien que l'égalité des déplacements du côté du mercure et du côté de l'acide sulfurique, laissent beaucoup à désirer.

4°. Dans l'électromètre capillaire le mouvement du ménisque est amorti par le frottement du mercure et de l'acide dans le tube étroit. Des impuretés imperceptibles peuvent entraver ce mouvement et même l'empêcher complètement. Maint capillaire a dû être renouvelé au bout d'un temps relativement court, parce que le mouvement du ménisque ne s'y opérait plus librement. Dans le galvanomètre à corde, au contraire, l'amortissement a lieu sous l'action de l'air et par un effet électromagnétique; ces deux actions sont absolument régulières. On peut d'ailleurs modifier à volonté l'amortissement électromagnétique, par variation de l'intensité du champ ou de la résistance dans le circuit galvanométrique.

5°. Il est plus facile d'isoler le galvanomètre à corde que l'électromètre capillaire, et le phénomène du „rampement" ne s'y observe pas.

6°. Pour l'observation et la projection sous fort grossissement la corde présente quelques avantages. L'ouverture du système optique employé pour la formation de l'image détermine, comme on sait, le plus grand grossissement utile. Il est vrai qu'en projetant le ménisque de l'électromètre capillaire on peut employer des lentilles à ouverture aussi grande que possible, mais il est évident que cette grande ouverture est sans avantage aussi longtemps que l'ouverture des lentilles d'éclairage est plus petite [1]). Or, dans l'électromètre capillaire la lentille d'éclairage est séparée du fil mercuriel par le tube ou la cuvette à acide sulfurique [2]); il s'ensuit que la distance de l'objet à cette lentille doit être relativement grande, et par conséquent son ouverture relativement petite. Par contre, chez le galvanomètre à corde, on peut s'approcher aussi près que l'on veut du fil, aussi bien avec la lentille d'éclairage qu'avec celle formant l'image. Avec le galvanomètre on peut donc se servir avec avantage de systèmes secs possédant la plus grande ouverture existante.

On projette d'ordinaire l'image sur une lentille cylindrique installée à courte distance de la plaque sensible; on se propose ainsi de concentrer la lumière perpendiculairement à la direction de l'axe du cylindre. Pour une pareille concentration de la lumière, la corde l'emporte de nouveau sur le ménisque. En effet, dans l'image rectiligne du fil la limite entre la lumière et l'obscurité reste nette, tandis que la convexité du ménisque produit nécessairement une zone diffuse.

7. Enfin, l'emploi du galvanomètre à corde est plus facile que celui de l'électromètre. On n'a pas besoin de faire des manipulations particulières pour ramener au repos le galvanomètre que l'on vient d'employer. Il reste donc toujours prêt à servir immédiatement à d'autres mesures, ce qui n'est pas le cas avec l'électromètre capillaire.

Sur la planche II annexée à cette note, on peut voir les électrocardiogrammes de six personnes, tracés au moyen du galvanomètre à corde. En même temps que les courbes étaient enregistrées, j'ai toujours pro-

---

[1]) On ne doit pas oublier que l'on a à projeter un objet opaque.

[2]) A moins que l'on ne veuille sacrifier certains autres avantages, plus importants, pour la facilité de la projection.

jeté, par la méthode de GARTEN rappelée dans l'article précédent, un système de coordonnées sur la plaque sensible.

La vitesse du mouvement de la plaque photographique a été de 25 mm. par seconde, de sorte qu'une abscisse de 1 mm. a une valeur de 0,04 sec. J'ai d'ailleurs réglé la tension du fil de telle façon qu'une ordonnée de 1 mm. correspondait à une force électromotrice de 10^{-4} volts. Les cinq premières photographies (figg. 1—5) laissent voir à leur extrémité inférieure (extrémité de droite sur la planche) une courbe normale, obtenue en remplaçant le corps humain par une résistance de même grandeur et en intercalant subitement dans le circuit une force électromotrice de 1 millivolt. Sur la fig. 6 le tracé de la courbe normale a été omis, et dans le cas de la fig. 4 j'ai produit à deux reprises une différence de potentiel de 1 millivolt. Cette figure 4 permet de constater la parfaite proportionnalité entre les écarts et les forces électromotrices.

On voit par les courbes normales au bout de chaque photogramme que le mouvement du fil de quartz est apériodique et très rapide; on peut donc admettre que l'électrocardiogramme tracé représente assez exactement les variations de différence de potentiel qui ont existé entre les mains droite et gauche de la personne d'épreuve. Il en est du moins ainsi, sans erreur appréciable en général, pour les sommets de moindre importance *P*, *Q*, *S* et *T*. Pour le sommet *R*, élevé et aigu, on devrait introduire, surtout dans les photogrammes 3 et 4, une correction par laquelle la pointe serait déplacée quelque peu vers la gauche et vers le haut. Cette correction reste pourtant faible: j'estime globalement le déplacement vers la gauche à moins de 0,2 mm. et la surélévation à moins de 1 mm.

On pourrait du reste atteindre une exactitude plus grande en traitant les courbes du galvanomètre à corde tout à fait de la même façon que celles de l'électromètre capillaire, et construire une nouvelle courbe au moyen des données fournies par les courbes enregistrées. Dans la plupart des cas cette opération est à peine nécessaire.

Le photogramme n°. 3 représente l'électrocardiogramme de la personne dont la courbe de l'électromètre capillaire a été reproduite dans le texte, à la page 203.

Si l'on compare la fig. 3 de la planche II avec la fig. 2 dans le texte, on remarque qu'elles se ressemblent fort. Non seulement les sommets *P*, *Q*, *R*, *S* et *T* s'observent sur les deux courbes, mais ils ont chez toutes deux la même hauteur relative.

Dans la courbe construite une ordonnée de 1 millivolt a été rendue égale à une abscisse de 0,1 sec., tandis que chez la courbe galvanométrique une ordonnée d'un millivolt est égale à une abscisse de 0,4 sec. La courbe galvanométrique est donc comprimée dans le sens des abscisses, ce que l'on reconnaît d'ailleurs déjà au premier coup d'oeil. A cause du passage continu d'un sommet à l'autre, la courbe galvanométrique semble plus conforme à la réalité, dans ses détails, que la courbe construite. Il va de soi qu'on n'a pu calculer de cette dernière qu'un nombre de points assez restreint et que la courbe a été tracée en reliant les points ainsi obtenus d'une façon aussi régulière que possible. Mais les divergences sont insignifiantes.

Nous pouvons être satisfaits d'avoir obtenu, au moyen du nouvel instrument, d'une autre façon et d'une manière plus simple, une pleine confirmation des résultats obtenus antérieurement au moyen de l'électromètre capillaire, à l'aide de calculs et d'une construction assez compliqués. Ce résultat nous fournit en effet une double preuve: en premier lieu, celle de la rigueur théorique et de l'utilité pratique des méthodes appliquées antérieurement, en second lieu de la précision et de l'exactitude du nouvel appareil lui-même.

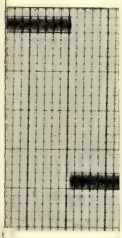
Les six cardiogrammes de la planche II ont été choisis parmi un grand nombre de pareils tracés; ils ont été classés d'après la grandeur du sommet *S*, dirigé vers le bas (voir la fig. dans le texte). Dans les figures 1 et 2 la courbe reste, au point où le sommet *S* devrait exister, au-dessus de la ligne zéro de la diastole; dans 3 et 4 elle descend faiblement au-dessous de cette ligne, et dans les figg. 5 et 6 l'écart est considérable. Les numéros 1 et 6 sont, à ce point de vue, les extrêmes de ma collection de cardiogrammes; le n°. 3, la courbe de M. v. D. W., constitue en quelque sorte un électrocardiogramme normal avec lequel nous pouvons aisément comparer tous les autres numéros.

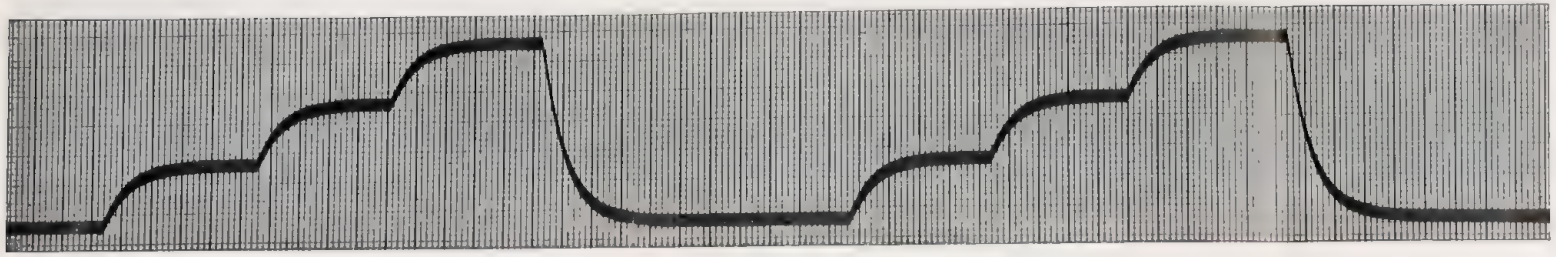
Remarquable est la constance de la forme de la courbe chez une même personne. Cette forme paraît si peu sujette à des variations, même à la longue, qu'avec un peu d'expérience on pourrait reconnaître un individu à son électrocardiogramme.

Pour finir ce travail j'attirerai l'attention sur les petites vibrations irrégulières que l'on constate dans la plupart des électrocardiogrammes; elles peuvent atteindre une hauteur de 0,1 à 0,5 mm., mais elles peuvent aussi faire complètement défaut, comme dans le n°. 1, l'électrocardiogramme de M. Ad. Ces vibrations ne sont pas la conséquence de

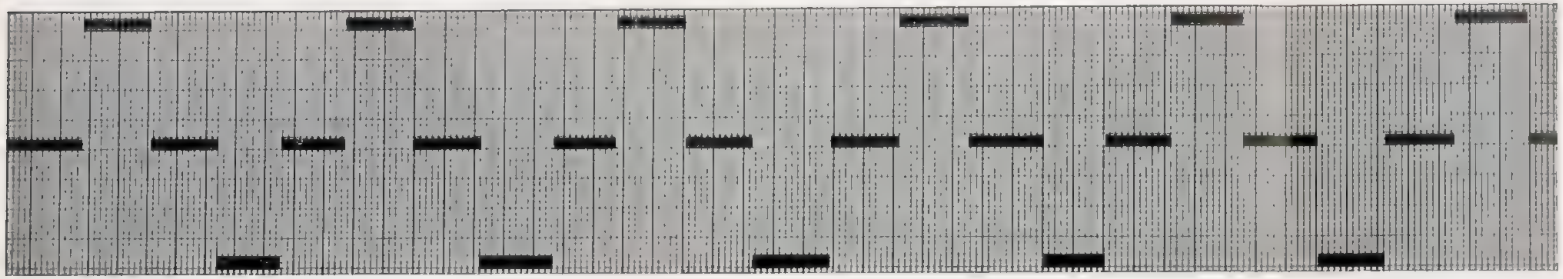
trépidations du sol ou d'autres irrégularités qui devraient être attribuées à une technique imparfaite de la méthode de recherches; la preuve en est fournie par la courbe normale, tracée à la fin de presque chaque série de cardiogrammes, où ces vibrations n'existent pas du tout. Ces vibrations sont donc la conséquence d'actions électromotrices dans le corps humain même, et l'on doit se demander si elles ont leur origine dans le coeur ou dans d'autres organes. Espérons que des recherches entreprises dans le but de trancher cette question permettront d'y donner une réponse décisive.

HOVEN

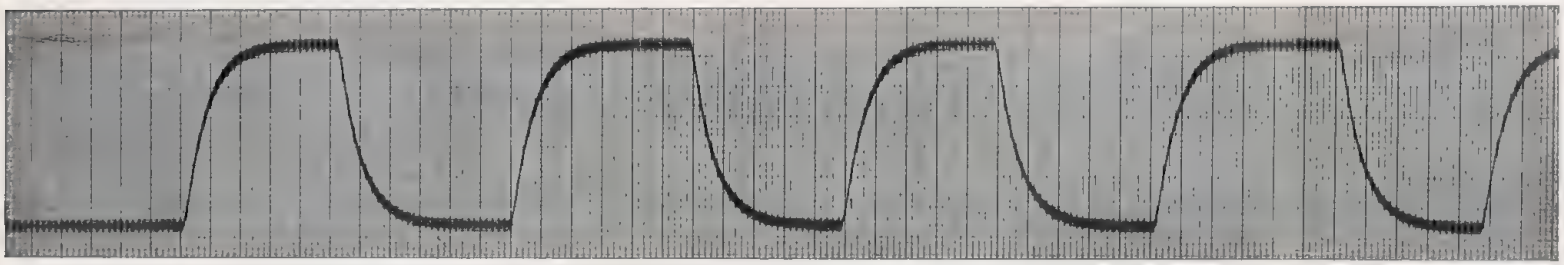




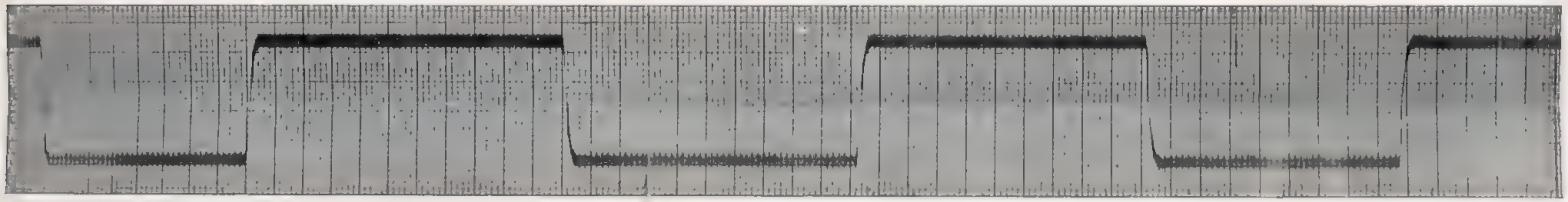
1.
Absc. 1 mm. = 0,1 sec.
Ord. 1 „ = 10^{-10} amp.



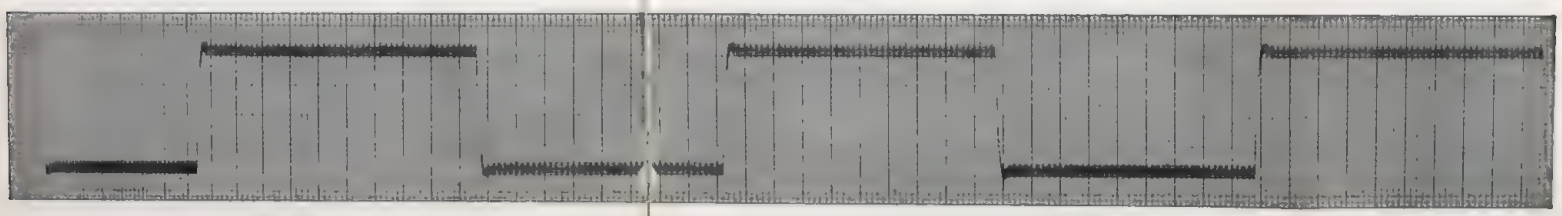
2.
Absc. 1 mm. = 0,1 sec.
Ord. 1 „ = 2×10^{-8} amp.



3.
Absc. 1 mm. = 0,01 sec.
Ord. 1 „ = 10^{-9} amp.



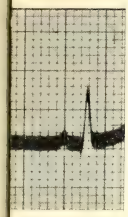
4.
Absc. 1 mm. = 0,004 sec.
Ord. 1 „ = 2×10^{-8} amp.

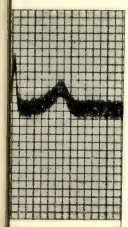


5.
Absc. 1 mm. = 0,004 sec.
Ord. 1 „ = 3×10^{-8} amp.

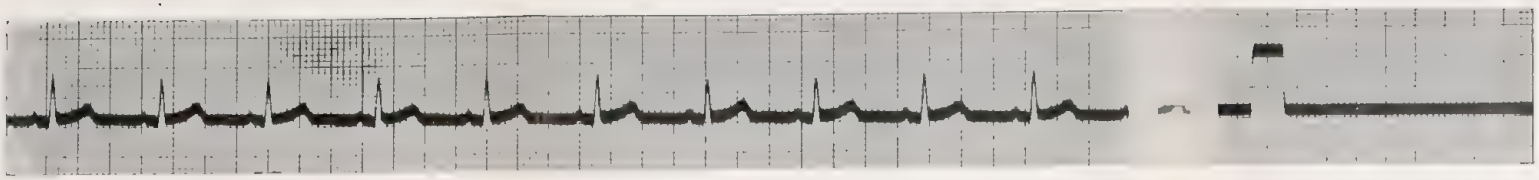
EINTHC

0^{-4} volts.

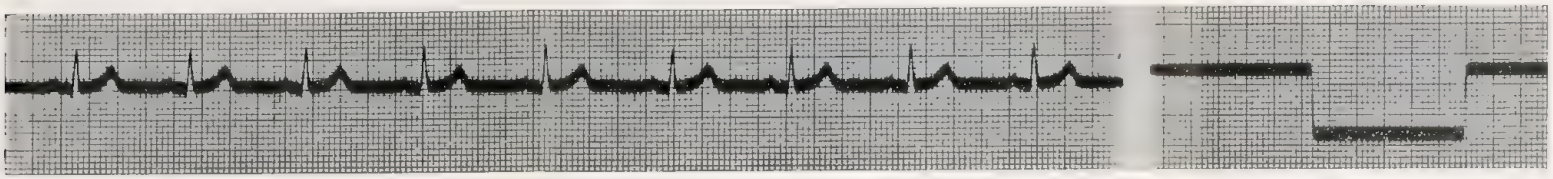




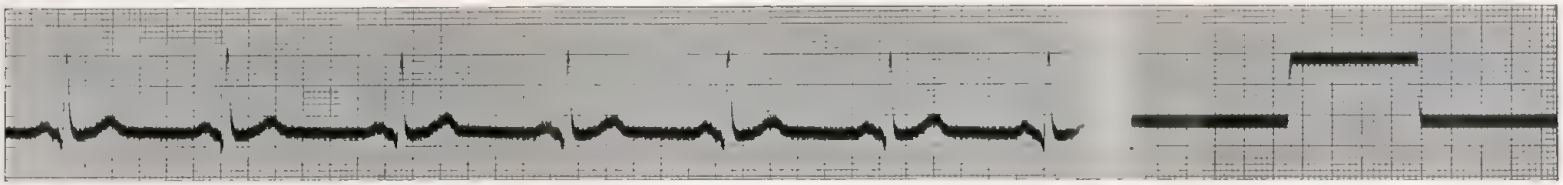
Absc. 1 mm. = 0,04 sec. Ordon. 1 mm. = 10^{-4} volts.



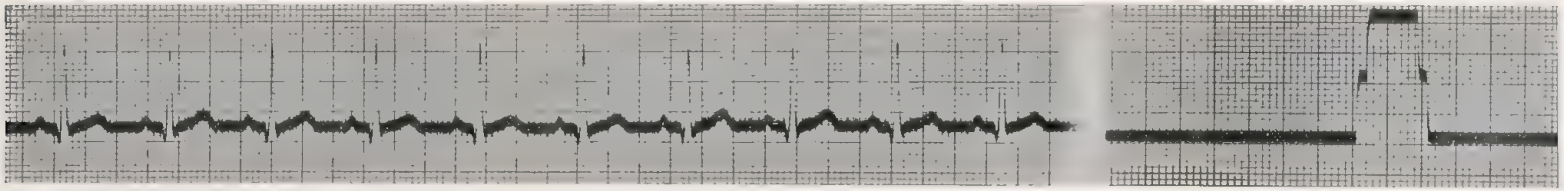
1.
Ad.



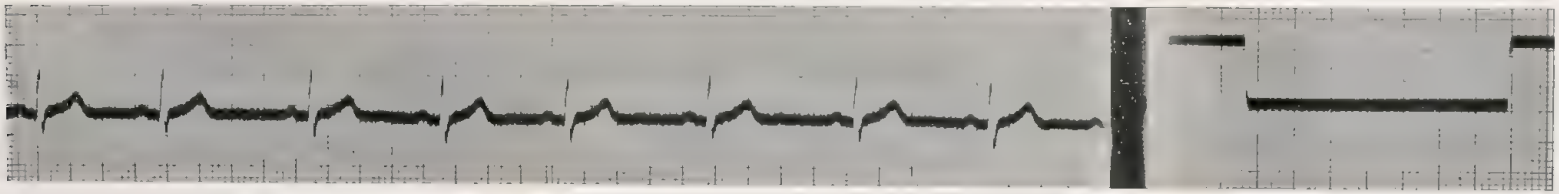
2.
Vr.



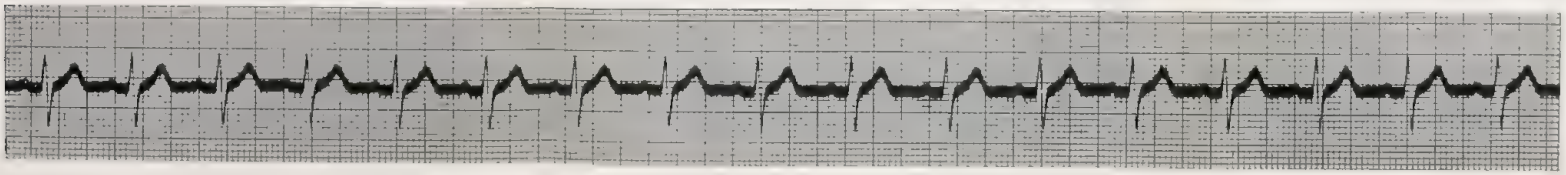
3.
v. d. W.



4.
Kr.



5.
Be.



6.
Bi.

Première et Deuxième Livraisons.

J. D. van der Waals. L'état liquide et l'équation d'état..... Page 1
C. J. Koning. Contributions à la connaissance de la vie des champignons humicoles et des phénomènes chimiques qui constituent l'humification..... „ 34
J. Bosscha. Les équations des nouvelles copies du mètre des archives conclusion... „ 108
J. E. Verschaffelt. Sur l'allure des isothermes et de la courbe limite au voisinage du point critique..... „ 125
M. W. Beijerinck. Phénomènes de réduction produits par les microbes..... „ 131
J. D. van der Waals. L'équilibre d'un solide avec une phase fluide, principalement au voisinage de l'état critique..... „ 158
W. Einthoven. Sur le galvanomètre à corde, (Deuxième communication)..... „ 186
W. Einthoven. Enregistrement galvanométrique de l'électrocardiagramme humain et contrôle des résultats obtenus par l'emploi de l'électromètre capillaire en physiologie „ 202

CONDITIONS DE L'ABONNEMENT.

Les **Archives Néerlandaises des sciences exactes et naturelles** paraissent à des époques indéterminées, en livraisons de 6 à 12 feuilles d'impression, avec un nombre illimité de planches coloriées et noires.

Trente feuilles forment un volume.

Avec la dernière livraison de chaque volume les souscripteurs reçoivent gratis une table des matières, un titre général et une couverture.

Les abonnements engagent à un volume seulement. Les livraisons ne se vendent pas séparément.

Le prix du volume, avec les planches, est fixé à *fl.* 6.—.

On souscrit chez l'éditeur et chez tous les libraires des Pays-Bas et de l'étranger.

Un certain nombre de collections de la première Série (Tomes I à XXX, années 1866—1896) sont mises à la disposition des Savants, Bibliothèques ou Etablissements publics au prix de 120 florins (250 francs, 200 Reichsmark). S'adresser directement au Secrétaire de la Société hollandaise des Sciences à Harlem.

HARLEM — IMPRIMERIE DE JOH. ENSCHEDÉ ET FILS.

II, Tome IX. 3e Livraison.

ARCHIVES NÉERLANDAISES

DES

SCIENCES EXACTES ET NATURELLES

PUBLIÉES PAR

LA SOCIÉTÉ HOLLANDAISE DES SCIENCES À HARLEM,

ET RÉDIGÉES PAR

J. BOSSCHA

SECRÉTAIRE,

avec la collaboration des Membres de la Société.

SMITHSONIAN INSTITUTION
JUL 23 1926
NATIONAL MUSEUM

LA HAYE
MARTINUS NIJHOFF.
1904.

SUR L'EXPLICATION, PAR LA DISPERSION ANOMALE DE LA LUMIÈRE, DE LA PÉRIODICITÉ DES PHÉNOMÈNES SOLAIRES ET DE LA PÉRIODICITÉ CORRESPONDANTE DANS LES VARIATIONS DES ÉLÉMENTS MÉTÉOROLOGIQUES ET MAGNÉTIQUES DE LA TERRE,

PAR

W. H. JULIUS.

SMITHSONIAN INSTITUTION
JUL 23 1926
NATIONAL MUSEUM

Introduction.

Toute la physique céleste est basée sur l'hypothèse que les lois naturelles, que nous avons appris à connaître sur la terre, par l'observation et les recherches expérimentales, sont absolument les mêmes sur tout autre astre. Nous croyons donc avoir pleinement le droit d'appliquer au soleil et aux comètes, aux nébuleuses et aux étoiles doubles, les résultats de la thermodynamique, de l'analyse spectrale, de la théorie des électrons. Il ne serait donc pas logique de faire une exception quant à nos connaissances sur la réfraction et la dispersion de la lumière dans des masses dont la densité optique n'est pas partout et toujours la même. En admettant donc une propagation rectiligne de la lumière dans le soleil et dans son voisinage immédiat, nous nous placerions à un point de vue qu'il serait impossible de conserver.

Des recherches faites dans ces derniers temps [1]) rendent de plus en plus vraisemblable l'hypothèse que la matière possède la propriété géné-

[1]) O. Lummer und E. Pringsheim, Zur anomalen Dispersion der Gase, *Phys. Zeitschr.*, 4, 430—431, 1903.

H. Ebert, Die anomale Dispersion der Metalldämpfe, *Phys. Zeitschr.*, 4, 173—476, 1903.

H. Ebert, Die anomale Dispersion und die Sonnenphänomene, *Astr. Nachr.*, 162, 194—195.

rale de produire une dispersion anomale. Des gaz, même très raréfiés, dont la distribution de densité est irrégulière, peuvent donner par là une déviation considérable à certaines espèces de rayons. Tous les résultats auxquels sont arrivés MM. Young, Lockyer, Janssen et d'autres encore, relativement à l'épaisseur des diverses couches concentriques de l'atmosphère solaire, la rapidité avec laquelle se produisent les protubérances, le déplacement de la matière dans les taches solaires, la dissociation des éléments dans le soleil, tous ces résultats doivent être considérés comme inexacts, pour autant qu'ils sont basés sur cette idée fautive que les objets sont situés dans la direction même où nous les voyons.

M. A. Schmidt [1]) est même allé plus loin: il a prouvé que le contour nettement défini du disque solaire ne prouve pas que le soleil est une sphère. En vertu de la propagation curviligne de la lumière, toute masse gazeuse qui émet de la lumière, et dont la densité va continuellement en décroissant de l'intérieur vers l'exterieur, doit nous apparaître comme un disque nettement limité.

Il est donc permis de considérer le soleil comme une masse gazeuse indéfinie.

En faisant usage des lois de la dispersion anomale de la lumière, nous sommes parvenus à trouver une explication pour presque tous les phénomènes observés à la surface du soleil et autour de cet astre [2]). Nous avons pu partir de cette hypothèse bien simple que dans cette masse gazeuse illimitée, constituant le soleil, les divers éléments ne sont pas séparés en masses locales, mais sont intimement mélangés. Il se peut que des recherches ultérieures nous conduisent à admettre que dans le corps solaire certains éléments sont réellement localisés, mais je crois que pour le moment nos connaissances au sujet des propriétés des taches solaires, des facules et des protubérances ne justifient pas une pareille supposition.

Puisque notre nouvelle manière de concevoir le soleil est incompatible avec l'hypothèse d'une activité périodique, se manifestant par des éruptions violentes, nous sommes conduits tout naturellement à nous demander si nous pouvons expliquer tous les phénomènes, attribués

---

[1]) A. Schmidt, Die Strahlenbrechung auf der Sonne, Stuttgart, 1891.

[2]) W. H. Julius, ces *Archives*, (2), 4, 155, 1901; 7, 88 et 473, 1902; 8, 374 et 390, 1903.

jusqu'ici à cette cause, tout aussi bien, — ou peut être mieux —, en les considérant comme l'effet d'une dispersion de la lumière.

Le travail suivant est écrit dans le but de donner quelques renseignements sur cette question.

I. La trajectoire de la projection de la terre sur le soleil. L'origine probable de la période de 11 ans.

S'il est vrai que les taches solaires, les facules et les protubérances sont des effets de déviations variées des rayons lumineux, il est évident que leur forme et leur situation dépendront de l'endroit occupé par l'observateur, à un degré bien plus élevé que s'ils étaient eux-mêmes des corps émettant de la lumière.

Nos considérations devraient donc être basées sur une représentation aussi parfaite que possible du mouvement de la terre par rapport au soleil animé d'une rotation. Il est malheureusement impossible de donner de ce mouvement relatif une idée absolument nette, non seulement parce que nous ignorons la durée exacte de ce mouvement de rotation, mais aussi parce qu'il est excessivement difficile de donner de ce mouvement une définition précise, puisque nous considérons le soleil comme une masse gazeuse continuellement agitée. Et cependant il est indéniable que nous avons affaire à un phénomène périodique. La seule question qui se pose est donc celle-ci: y-a-t-il moyen de trouver, parmi toutes les valeurs que des observations de nature très variée nous ont fournies pour la période du phénomène, celle dont l'influence sur les phénomènes *terrestres* se manifeste le plus nettement.

Il va sans dire que nous avons en vue une période de révolution synodique. On sait que l'on a déduit du mouvement des taches et des facules des valeurs différentes pour la période de révolution, variant de 26 à 30 jours d'après la latitude héliographique. En appliquant le principe de Doppler, M. Dunér a trouvé qu'au voisinage de l'équateur la période de rotation de la photosphère était de 25,46 jours et atteignait même 38,55 jours à 75° de latitude. En 1871 Hornstein constata une période de 26 jours dans les variations de la déclinaison magnétique à Prague, et d'autres observateurs ont constaté la même période chez plusieurs autres phénomènes météorologiques. Les résultats

obtenus ont conduit à cette conclusion que la rotation des régions équatoriales du soleil exerce sur la terre une influence beaucoup plus grande que celle des autres zones.

Le tableau suivant fera voir combien notre connaissance de la durée de la révolution solaire est encore peu précise.

Stratonoff (facules voisines de l'équateur)	26,06	[1])
Carrington (taches voisines de l'équateur)	26,82	[1])
Dunér (photosphère dans le voisinage de l'équateur)	25,46	[2])
Hornstein (observations magnétiques à Prague)	26,5	[1])
Ad. Schmidt (valeur la plus probable déduite des observations magnétiques de Broun, Hornstein, Müller et Liznar, jusqu'à 1886)	25,92	[3])
Ad. Schmidt (observations magnétiques à Batavia)	25,87	[3])
van der Stok (observations barométriques à Batavia et St. Pétersbourg et observations magnétiques à Prague et à St. Pétersbourg)	25,80	[4])
von Bezold (orages dans le sud de l'Allemagne)	25,84	[5])
Ekholm et Arrhenius (aurores polaires)	25,929	[5])
Bigelow (observations météorologiques et magnétiques aux Etats-Unis d'Amérique)	26,68	[6])

Le choix que nous allons faire entre ces diverses valeurs devra trouver pour la plus grande partie sa justification dans ses conséquences. Cependant, nous avons de bonnes raisons pour préférer à priori le nombre fourni par les observations, relatives à la fréquence des aurores boréales, de MM. Ekholm et Arrhenius. En effet, bien que par la façon minutieuse et judicieuse dont les données ont été mises en rapport

---

[1]) Arrhenius, Lehrb. d. kosm. Physik., p. 148.

[2]) Cette valeur a été donnée par M. Dunér comme période de révolution *sidérale*, et elle paraît avoir été généralement acceptée comme telle. Mais M. le Prof. J. C. Kapteyn a eu l'obligeance de m'informer qu'une erreur s'est glissée dans les calculs de M. Dunér, et que le résultat doit être considéré comme la période *synodique*.

[3]) Ad. Schmidt, *Sitz. Ber. Kais. Akad. d. W. Wien.*, Bd. 96, p. 990 et 1005.

[4]) Van der Stok, *Verh. Kon. Akad. v. W. Amsterdam*, 1890.

[5]) Arrhenius, Lehrb. d. kosm. Physik, p. 148.

[6]) Bigelow, *Un. States Wheather Bureau Bulletin*, N°. 21, Washington, 1898. Voir aussi la critique de M. Schuster, Terrestrial Magnetism, III, p. 179.

les unes avec les autres, les résultats d'autres auteurs (surtout de MM. SCHMIDT et VAN DER STOK) ne le cèdent en rien à ceux de MM. EKHOLM et ARRHENIUS, il ne faut pas perdre de vue que les variations du baromètre et les oscillations du magnétisme terrestre sont des phénomènes d'une nature plus compliquée que les aurores polaires. Ils sont notamment influencés par des circonstances locales, la répartition des continents et des mers, etc.; ils dépendent donc en partie de mouvements dans les couches atmosphériques inférieures. D'un autre côté, il semble que les aurores se produisent surtout dans les régions les plus élevées; comme conséquences plus directes du rayonnement du soleil, il est donc probable qu'elles nous font connaître plus exactement la durée de révolution de cet astre.

Attendu que la période de rotation n'est pas la même pour tous les points de la masse solaire, il doit exister dans le plan de l'équateur une série de points dont la période de révolution synodique est de 25,929 jours. Imaginons par ces points une sphère B dont le centre coïncide avec le centre du soleil, et supposons que cette sphère tourne autour de l'axe solaire avec une vitesse angulaire constante, et telle que sa période de rotation synodique soit d'environ 25,929 jours. C'est cette sphère-là qui constitue pour nous le „soleil en rotation", mais nous ne pouvons pas perdre de vue que par rapport à B les autres points de la masse gazeuse peuvent changer de place.

La droite AS, qui joint le centre A de la terre au centre S du soleil, coupe B au point P. C'est ce point que nous appellerons „la projection de la terre sur le soleil" et dont nous allons déterminer la trace sur B.

L'inclinaison de l'équateur solaire sur l'écliptique est de $7°15'$. C'est vers le 4 juin et le 6 décembre que la terre traverse la ligne des noeuds.

La fig. 1 représente une partie de la sphère B; EE' est son intersection avec l'écliptique, QQ' son intersection avec l'équateur solaire. Le 4 juin la projection de la terre est en P_0. Par ce point nous traçons le premier méridien M. Ce méridien effectue donc sa révolution synodique en 25,929 jours environ; au bout de ce temps il est coupé pour la seconde fois par la droite AS (non représentée), mais cette intersection se produit en P_1, un point situé un peu au nord de l'équateur. Dans l'intervalle le point P a décrit une spire $P_0P'P''P_1$ de sa trajectoire hélicoïdale.

Les points d'intersection suivants, P_2 et P_3, de la trajectoire de P

avec le premier méridien sont situés de plus en plus au nord, mais, vers le 4 septembre, la trajectoire a atteint sa plus grande latitude de 7°15′; elle descend maintenant graduellement vers l'équateur, qu'elle coupe le 6 décembre un peu au-delà de P_7.

J'ai marqué tous les points d'intersection relatifs à une année sur le méridien M dans sa position initiale. Les points P_8 à P_{14} sont situés dans l'hémisphère sud. Le point P_{14} est atteint au bout de $14 \times 25{,}929 = 363{,}006$ jours; et comme l'année sidérale a 365,256 jours, le point P_{14} *ne coïncide pas* avec P_0; la trace du point P coupe l'équateur solaire 2,25 jours plus tard.

Pendant la seconde année le point P, dans sa course hélicoïdale,

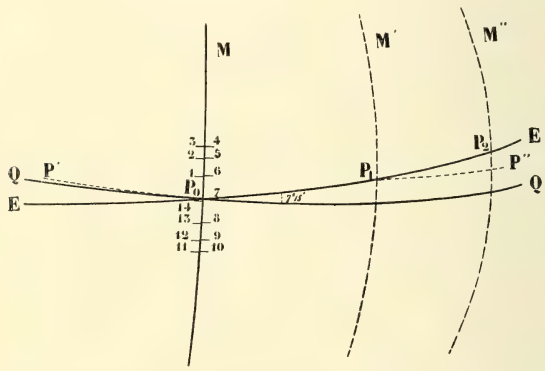


Fig. 1.

passe par des points tout différents de notre surface sphérique, et il en est de même pour les spires annuelles successives. Elles rétrogradent chaque année d'un angle de $\frac{2{,}25}{25{,}929} \times 2\pi$. Les spires de la 12me et 13me année sont revenues tout près de celle de la première, l'une d'un côté, l'autre de l'autre. On peut donc s'attendre à ce que des phénomènes *à peu près* semblables se reproduisent au bout d'une période d'un peu plus de 11 années [1]).

Il nous reste maintenant à examiner quelles circonstances et

[1]) Si nous avions pris pour la période de Hornstein la valeur 25,924 jours au lieu de 25,929, la moyenne valeur de la période des taches aurait été de $\frac{25{,}924}{2{,}32} = 11{,}17$ ans. Si nous avions donc voulu compléter le tableau de la

quels phénomènes sont régis par la position du point P sur la sphère.

Le soleil est une masse de matière immense et, vu son âge, nous pouvons admettre pour certain que, de mémoire d'homme, il est toujours resté dans un état presque stationnaire. Nous savons que les éruptions violentes, se produisant à sa surface comme on se le figurait, ont conduit à des conceptions différentes; mais à présent nous reconnaissons que l'existence réelle de ces éruptions n'est pas du tout démontrée, et que des variations de densité relativement faibles, telles qu'elles doivent nécessairement se présenter dans les tourbillons, le long des surfaces de discontinuité entre des couches de gaz animées d'un mouvement stationnaire, sont tout à fait suffisantes pour produire des effets optiques variables très prononcés, tels que les protubérances etc. [1])

Les grands courants de la circulation générale du soleil doivent être des mouvements cycliques, par lesquels la configuration de la masse entière n'est pas sensiblement modifiée, mais qui produisent le long des surfaces de discontinuité une distribution quelque peu variable de la matière, due à des ondulations et à des tourbillonnements. Le soleil n'étant pas absolument symétrique autour de son axe, nous admettons que la mobilité de ses diverses parties occasionne un changement de forme graduel, mais ce changement de forme nous n'en tiendrons pas compte pour le moment.

Quelle que soit la position de la terre, les rayons émanant du noyau éclatant du soleil nous arrivent après avoir traversé un espace où la matière est inégalement distribuée. Le point P détermine donc, pour ainsi dire, les éléments caractéristiques de ce que nous pouvons appeler le „système optique" à travers lequel nous voyons le soleil. Quand le point P change de place, ce système change avec lui; quand le point P suit pour la seconde fois une même trajectoire sur le soleil tournant, l'oeil de l'observateur placé sur la terre devra revoir, dans le même ordre de succession, tous les phénomènes produits par la réfraction de la lumière dans les gaz du soleil.

---

page 214 par une valeur déduite de la période de 11 ans, au moyen de considérations théoriques, nous aurions dû prendre le nombre **25,924.**

Par hasard, ce nombre coïncide *exactement* avec la moyenne des 26 valeurs de cette période que j'ai trouvées dans la littérature, et dont 20 ont été déduites d'observations magnétiques, 6 d'observations météorologiques.

[1]) W. H. Julius, ces *Archives*, (2), 7, 473—483, 1902.

II. La variabilité du rayonnement solaire.

Nous savons que l'intensité aussi bien que la constitution du rayonnement solaire ne sont pas constantes. La variation de l'intensité totale ne saurait être établie par des mesures actinométriques, à cause des troubles capricieux produits par les nuages; c'est pourquoi on l'a déterminée d'une manière indirecte, en faisant usage de la température moyenne sur toute la terre. Quant à la variabilité dans la composition de la lumière solaire, elle a été révélée par une étude attentive des raies de Fraunhofer, qui nous a appris que certaines raies sont plus fortement élargies à certaines epoques qu'à d'autres (Jewell [1]), Hale [2]), Langley [3])). Dans le spectre des taches solaires, où plusieurs raies sont relativement très larges, M. N. Lockyer [4]) a constaté également que le type moyen du spectre de la tache subit une modification périodique, dont la période coïncide avec celle de la fréquence des taches.

Jusqu'à présent on n'a pas encore fourni la preuve que cette périodicité existe aussi dans les différents aspects que présentent les raies de Fraunhofer dans le spectre solaire moyen. Le spectre anormal photographié par M. Hale [5]) en 1894 (à une époque où le nombre des taches solaires atteignait un maximum) présentait, comme je l'ai fait voir antérieurement [6]), cette particularité que les raies, auxquelles correspondent dans le spectre de la chromosphère des raies fortement prononcées (appartenant surtout à *Fe, H, Ca, Sr, Al, Ti*), étaient très faibles, tandis que les fortes raies (appartenant à *Zr, Mn, Y, V* et d'autres d'origine encore

---

[1]) Jewell, *Astroph. Journ.*, 3, 89—113, 1896; 11, 234—240, 1900.

[2]) Hale, *Astroph. Journ.*, 3, 156—161, 1896; 16, 220—233, 1902.

[3]) Langley, *Ann. of the Astroph. Observ. of the Smiths. Instit.*, 1, 1900. Aux pages 208, 209 et 216 il est fait mention de changements irréguliers dans le spectre calorifique (specialement dans les régions Φ, Ψ et Ω), qui ne paraissent pas être produits par une absorption dans notre atmosphère et seraient donc l'effet d'influences cosmiques. L'excellente méthode de recherche de M. Langley paraît être de la plus haute utilité dans l'étude de la variabilité du rayonnement solaire, parce qu'elle fournit directement des valeurs comparables entr'elles de l'énergie des différentes espèces de rayons dans cette portion importante du spectre.

[4]) Lockyer, *Proc. Roy. Soc.*, 40, 347; 42, 37; 46, 385; 57, 199; 67, 409, (1886—1900).

[5]) Hale, *Astroph. Journ.*, 16, 220—233.

[6]) W. H. Julius, ces *Archives*, (2), 8, 374, 1903.

inconnue) ne correspondaient à aucune des raies chromosphériques.

La variabilité périodique, observée par M. LOCKYER dans le spectre des taches, consistait en ceci que, quand on choisissait les raies les plus fortement élargies à l'époque d'un maximum de taches solaires, on trouvait qu'elles étaient pour la plupart des „raies inconnues", des raies qui sont excessivement faibles dans le spectre solaire normal, alors que les fortes raies de *Fe*, *Ni*, *Ti*, qui sont souvent très élargies pendant les minima des taches, étaient alors à peine visibles. L'analogie entre ces apparences anormales et celles du spectre de HALE est évidente. La portion du spectre examinée par M. LOCKYER (s'étendant de λ 4863 à λ 5893) est malheureusement toute entière en dehors du champ photographié par M. HALE (λ 3812 — λ 4132); une comparaison directe est donc impossible, mais le parallélisme sur lequel je viens d'attirer l'attention fait prévoir que l'on observe la période de 11 ans, aussi bien dans l'aspect du spectre moyen de la photosphère que dans celui du spectre des taches.

M. LOCKYER suppose qu'à l'époque d'un maximum des taches solaires l'activité du soleil est considérablement augmentée, et que les éruptions violentes causent alors une élévation considérable de sa température. C'est à cette circonstance qu'il attribue l'apparition des „raies inconnues" et l'affaiblissement des raies connues, d'après le principe qui régit les variations produites dans le spectre d'émission par le passage de l'arc voltaïque à l'étincelle d'induction [1]).

D'un autre côté M. CH. NORDMANN [2]) a publié les résultats de ses recherches étendues, relatives à la variation de la température sur toute la surface de la terre, de 1870 à 1900. Il résulte de ses constatations que la température moyenne subit en effet une variation périodique coïncidant avec celles des taches solaires, mais telle que les maxima de la courbe de fréquence des taches correspondent aux minima de la courbe de température. Il nous semble que ce résultat constitue une objection sérieuse contre les idées de M. LOCKYER.

Voyons maintenant si notre théorie, basée sur la dispersion de la lumière, permet de trouver une explication satisfaisante des résultats de M. LOCKYER, aussi bien que de ceux obtenus par M. NORDMANN.

D'après notre manière de voir, les particularités, constatées par

---

[1]) LOCKYER, *Proc. Roy. Soc.*, 67, 411—416, 1900.

[2]) CH. NORDMANN, *Comptes rendus*, 136, 1047—1050, 1903.

M. Lockyer dans le spectre des taches, sont des phénomènes de même nature que ceux observés dans le spectre anormal décrit par M. Hale. Nous avons donné comme explication de ce dernier la circonstance, qu'au moment où la photographie a été prise une longue proéminence de la couronne était dirigée vers la terre, de sorte que l'on regardait à peu près tangentiellement à une surface de discontinuité. La structure visible de la couronne, avec ses longues lignes presque droites, prouve à nos yeux que, suivant la position occupée par la terre, la lumière solaire nous arrive de temps en temps suivant des surfaces de discontinuité nettement définies, tandis qu'il n'en est pas ainsi à d'autres moments. Si nous faisons abstraction pour le moment de variations possibles dans la distribution de la matière à l'intérieur du soleil même, à chaque instant les circonstances seront déterminées par l'endroit qu'occupe le point P dans son mouvement hélicoïdal sur la sphère, et il suffit que nous admettions qu'*aux années riches en taches les rayons individuels qui constituent le faisceau total frappant la terre, et dont PA est le rayon central, coïncident plus souvent, sur une grande distance, avec des surfaces de discontinuité qu'à celles où le nombre des taches est minimum.* Si nous admettons ce point de vue, nous expliquons de la manière suivante les particularités du spectre.

Supposons qu'une onde de lumière monochromatique se propage en suivant à peu près une surface de discontinuité; si le rayon est tel que le pouvoir réfringent du milieu, pour la lumière qui le constitue, est particulièrement grand, positif ou négatif, il changera notablement de direction. En vertu de ce changement nous pouvons nous attendre plutôt à observer un accroissement qu'une diminution dans le degré de divergence, parce que le milieu est d'autant plus raréfié que la distance au centre du soleil est plus grande. En général un pareil rayon devra donc atteindre la terre avec une intensité plus faible que les rayons subissant une réfraction moins forte. Il en résulte que toutes les raies de Fraunhofer qui produisent la dispersion anomale doivent se détacher sur un fond plus ou moins obscur, par suite de l'étalement des faisceaux de rayons voisins. Pour quelques-unes de ces raies le fond est large (H, K, les raies de l'hydrogène, celles du fer, en un mot toutes les raies élargies, bien connues, du spectre solaire); pour d'autres il est étroit; cela dépend de la quantité de ces éléments contenue dans l'atmosphère solaire et de la forme de la courbe de dispersion; mais en tous cas l'intensité moyenne du spectre tout entier doit avoir diminué par le

passage de la lumière le long de surfaces de discontinuité. Or, cela arrive plus fréquemment dans les années où le nombre de taches solaires est maximum, que dans les années où ce nombre est minimum, ce qui nous fournit l'explication des résultats obtenus par M. NORDMANN [1]).

Il nous reste à prouver maintenant que la même cause qui produit le renforcement des faibles raies du spectre des taches, à l'époque d'un maximum, produit aussi un affaiblissement des raies intenses.

Rappelons à cet effet notre explication du spectre anormal de HALE. J'ai donné à ce propos à la structure de la couronne la qualification de „tubulaire". De nouvelles considérations m'ont conduit à définir la structure des portions extérieures du soleil comme „lamellaire", mais cela n'a aucune influence sur la valeur de mes conclusions antérieures. Quand la lumière se propage à travers une pareille structure, dans une direction à peu près parallèle aux surfaces de discontinuité, les rayons les plus fortement réfractés suivent une trajectoire ondulée (voir ces *Archives*, 8, 383). Ils sont maintenus en faisceaux et sont pour ainsi dire guidés à travers la structure lamellaire; quand ils viennent frapper la terre, leur intensité est plus grande que celle des rayons qui ont subi une réfraction moins forte. Il faut donc que dans les raies de FRAUNHOFER à fond large (produites par des éléments présents en grandes quantités dans les gaz de la couronne, et qui donnent donc lieu à une notable dispersion anomale, même dans les périodes de minima de taches solaires) les portions les plus rapprochées de la véritable ligne d'absorption soient plus lumineuses pendant les maxima de taches solaires. Car l'incurvation plus forte des rayons, caractéristique pour ces périodes, étale il est vrai le fond ombré, mais en même temps elle ramène de la lumière vers la portion centrale de la bande. De là cette impression d'affaiblissement de la raie.

---

[1]) Les espèces de rayons qui, par dispersion, ont disparu de la lumière solaire visible pour nous, se dirigent vers d'autres parties de l'univers, bien loin des orbites des planètes, et où elles doivent être vues comme facules, lumière chromosphérique ou lumière coronale. S'il était possible d'examiner en de pareils endroits, à l'aide du spectroscope, la radiation moyenne, nous trouverions dans le spectre continu quelques raies éclatantes, situées de part et d'autre des véritables raies d'absorption et dans leur voisinage immédiat. Or, certaines étoiles nous font voir un tel phénomène, qui peut donc être expliqué en admettant que ces étoiles sont des astres ressemblant à notre soleil, mais placés de telle manière que la direction dans laquelle nous les regardons fait un angle assez grand avec leur équateur.

D'un autre côté, les raies dont le fond est faible et étroit doivent paraître considérablement renforcées à l'époque d'un maximum, parce que leur portion centrale, si elle était éclatante, serait pourtant trop étroite pour être visible.

L'exactitude de l'explication que je viens de donner est prouvée par les résultats de recherches expérimentales que je décrirai en détail à une autre occasion. L'objet de cette étude était d'établir l'influence d'un système de surfaces de discontinuité artificielles sur le spectre d'absorption de la vapeur de sodium. En principe l'appareil est le même que celui que j'ai décrit dans ces *Archives* (8, 393). Un rayon de lumière électrique qui avait traversé une longue flamme de sodium était reçu sur la fente d'un grand spectroscope à réseau. J'ai apporté depuis une grande amélioration à la lampe. L'ouverture en est longue de 75 cm. et large de 0,15 cm.; un mélange d'air et de gaz d'éclairage, dont les proportions peuvent être modifiées à volonté, est introduit dans la lampe de telle façon que la flamme brûle régulièrement sur toute sa longueur. Une installation speciale permet d'introduire des vapeurs de sodium dans la flamme et d'en régler convenablement la masse.

Au moyen de cet appareil j'ai examiné comment le spectre d'absorption se transforme quand on fait varier l'inclinaison du faisceau incident par rapport aux plans de discontinuité; j'ai examiné aussi l'influence d'une variation de la quantité de sodium, de diaphragmes placés sur le chemin des rayons, etc. Tous les phénomènes que j'ai observés se laissent expliquer par le degré différent de courbure des rayons anomalement dispersés, et les particularités variables du spectre des taches peuvent être aisément reproduites par l'expérience. En particulier, je ferai mention du fait que, quand la flamme est parallèle au rayon de lumière, une petite quantité de sodium suffit pour donner naissance à des raies *D* très noires et élargies, leur largeur atteignant p. ex. 0,5 à 1 unités Ångstr.; quand on produit plus de vapeur les raies s'étalent en bandes très larges, dont les parties moyennes s'éclaircissent graduellement, en ne conservant qu'une ligne d'absorption centrale, très mince et très nette.

III. Les variations périodiques dans l'aspect du soleil.

1. *Les taches et les facules.*

En 1900 déjà [1]) j'ai émis l'hypothèse que les taches solaires seraient des résultats d'une refraction, et plus spécialement d'une dispersion anomale. Depuis lors M. Ebert [2]) a fait connaître une expérience dans laquelle il avait obtenu, par la dispersion de la lumière provenant d'un arc voltaïque dans une flamme de sodium, des effets ressemblant fortement aux phénomènes observés dans les taches solaires, tels que leurs particularités spectrales, le renversement, le déplacement et la ramification des raies, etc.

J'ai répété récemment cette expérience, mais, au lieu de me servir de fragments de sodium j'ai employé la longue flamme dont je viens de parler. Cet emploi avait l'avantage qu'il était plus facile de diriger l'opération et d'observer les phénomènes. En substance ils étaient les mêmes que ceux observés par M. Ebert.

D'ailleurs, l'emploi d'une longue flamme m'a permis de faire quelques observations relatives aux effets optiques de surfaces de discontinuité presque planes. De pareilles surfaces constituant un facteur important dans notre théorie, une courte description de mon expérience ne sera peut-être pas superflue.

La lumière d'une lampe à arc était concentrée sur un diaphragme de 15 mm. de diamètre, placé à peu près au foyer d'une seconde lentille. Les rayons sortant de cette dernière divergeaient un peu et dans le cône de ces rayons j'ai placé, à une distance de 20 m., un télescope mis au point sur la lentille. En donnant à l'oculaire une position convenable je projetais sur un écran une image agrandie de la lentille; cette image représentait le soleil. Entre la lentille et le télescope, mais tout près de la première, j'ai placé la longue flamme. Quand l'embouchure de la lampe était rendue exactement parallèle à l'axe du faisceau, de sorte que les prolongements des surfaces de discontinuité coupaient

---

[1]) *Versl. Kon. Akad. Amsterdam*, VIII, 520; reproduit dans ces *Archives*, 4, 155.

[2]) H. Ebert, Die anomale Dispersion glühender Metalldämpfe und ihr Einfluss auf Phänomene der Sonnenoberfläche. *Astron. Nachr.* 155, 179—182.

l'objectif du télescope, on voyait apparaître sur l'écran un système de deux taches très noires, correspondant aux deux nappes de la flamme où la combustion était la plus intense. Un petit changement dans la position du bec de gaz avait déjà un influence notable sur la forme des taches. Il suffisait de le tourner de quelques degrés seulement autour d'un axe vertical pour voir disparaître les taches; mais on pouvait observer alors, sur une plus grande étendue de la surface éclairée, des ombres tremblotantes d'intensité variable.

Réalisons-nous maintenant un peu plus en détail la constitution de la masse solaire gazeuse, conformément à l'état actuel de nos connaissances. Nous y trouvons d'abord les surfaces de révolution, décrites pour la première fois par M. Emden [1]), surfaces de discontinuité où se produisent, d'après v. Helmholtz, des ondulations et des tourbillons. Il n'est pas invraisemblable que la couronne, par son apparence striée, nous fait voir de l'une ou l'autre façon les génératrices de ces surfaces, mais pour le moment nous ne nous occuperons pas encore de la question de savoir comment cela se fait.

En général la densité variera très rapidement dans une direction perpendiculaire à ces surfaces de discontinuité; et là où des tourbillonnements se produisent, la densité sera minima sur les axes des tourbillons.

C'est pourquoi la structure solaire peut, en grands traits, être appelée *lamellaire*, et aux endroits où se produisent des tourbillonnements nous pouvons la qualifier plutôt de *tubulaire*. Les tourbillons peuvent être orientés diversement dans les surfaces de discontinuité, mais en moyenne leurs axes seront parallèles aux génératrices des surfaces de révolution.

La terre est coupée par les prolongements de quelques-unes de ces surfaces de discontinuité; chaque fois qu'un tel prolongement passe par l'observateur, la direction dans laquelle il regarde le soleil est à peu près parallèle à la nappe d'une pareille surface. Ces nappes se projettent sur le disque solaire suivant des bandes plus ou moins larges, parallèles à son équateur. Ces bandes sont d'autant plus étroites que la ligne de visée est plus près de se confondre avec une surface de discontinuité, et l'effet de la réfraction, en particulier de la dispersion de la lumière anomalement réfractée, sera aussi d'autant plus fort. Il est évident que la largeur de

[1]) R. Emden, Beiträge zur Sonnentheorie, *Ann. d. Physik.*, (4), 7, 176—197.

ces projections sur les diverses parties du disque solaire variera aussi avec la position du point P sur la sphère B.

Lorsque l'axe d'un tourbillon coïncide exactement avec la ligne de visée, nous devons voir un point obscur. Là où le tourbillonnement est très actif, les axes des différents tourbillons ne sont pas nécessairement parallèles entre eux, bien qu'ils doivent être situés à peu près dans des surfaces de discontinuité. Voila pourquoi une tache solaire, c. à d. une accumulation de tourbillons, peut rester longtemps visible, en présentant un changement continuel de forme, puisqu'en réalité, pendant la rotation du soleil, nous regardons successivement dans la direction de divers axes tourbillonnaires. L'expérience décrite tantôt peut servir d'illustration au fait que des tourbillons, situés dans des surfaces de discontinuité qui ne se projettent pas sous forme de bandes très étroites, ne se présenteront *pas* comme des taches bien nettes. Tel est p. ex. le cas pour des tourbillons qui se forment à plus de 30° de latitude héliographique. D'ailleurs les taches s'observent rarement aussi dans le voisinage de l'équateur, mais cela provient de ce que, conformément à la théorie de Emden, il ne doit se former que rarement des tourbillons dans cette région.

En résumé on doit observer des taches dans les endroits du soleil où la matière est distribuée de telle façon qu'elle produit une *augmentation* anormale de la divergence des faisceaux lumineux émis vers la terre. Il est évident qu'il doit exister aussi des endroits où la distribution de la densité entraîne une *diminution* de la divergence, et c'est à ces endroits là qu'on voit les *facules*. Nous constatons le même contraste, mais sur une plus petite échelle, dans ce que l'on appelle les „pores" et les „granulations" de la photosphère. Tous les phénomènes solaires sont sujets à de rapides variations, parce que le système optique très compliqué que les rayons de lumière doivent traverser pour arriver jusqu'à nous change continuellement de position par rapport à la terre.

La périodicité des taches solaires. Je vais maintenant tâcher de prouver que, pour expliquer la période de 11 ans dans la fréquence des taches, dans l'étendue qu'elles recouvrent et dans leur latitude héliographique moyenne, il n'est pas nécessaire de recourir à l'hypothèse d'une variation périodique dans l'„activité" du soleil.

Supposons pour un moment que tous les changements actuels dans

la distribution de la matière solaire s'arrêtent brusquement, mais que le soleil continue en son ensemble son mouvement de rotation; même *dans ce cas* on devrait observer une période — de x années — dans l'apparence du soleil, la position des taches et des facules etc., tout simplement parce qu'après une période de x années le point P suit à peu près exactement la même voie.

Toutefois, la configuration réelle du soleil *n'est pas* parfaitement constante (bien que les changements soient probablement très lents et graduels), de sorte que nous pouvons considérer la période de 11 ans comme résultant de la combinaison d'un *changement continu* (probablement irrégulier mais pas nécessairement périodique) *dans les surfaces de discontinuité* et de la *variation périodique de la position de la terre par rapport au „soleil moyen en rotation."*

La signification de cette dernière expression est donnée par notre sphère B, dont la période de révolution coïncide avec la période d'environ 26 jours observée dans les phénomènes *terrestres*.

Mais il est nécessaire d'examiner d'un peu plus près la façon dont les changements de situation de notre point de vue peuvent produire, d'abord une diminution du nombre de taches que nous observons dans le cours d'une année, puis, après 6 ou 7 ans, une augmentation de ce nombre qui atteint de nouveau un maximum au bout de 11 ans.

A cet effet, revenons à notre spirale et partons des 14 circonvolutions décrites dans une année avec un maximum de taches.

La spirale de la deuxième année est légèrement déplacée par rapport à la première, mais elle en est encore très voisine, de sorte que sa position par rapport au système de surfaces de discontinuité sera à peu près semblable à la première, qui était *la plus favorable* pour l'observation de taches; nous pouvons donc conclure que le nombre de taches observées dans cette deuxième année sera peu différent du nombre observé dans la première.

La spirale de la troisième année diffère à son tour de celle de la seconde, et est donc encore plus éloignée de la spirale qui traversait la série de combinaisons optiques la plus favorable à la production de taches, et ainsi de suite.

Nous ne pouvons pas perdre de vue que la trajectoire du point P ne présente qu'une faible inclinaison par rapport aux surfaces de discontinuité, ce qui fait que tantôt la terre peut rester pendant assez longtemps sous l'influence de pareilles surfaces, tandis qu'à d'autres

occasions elle peut passer entr'elles, sans les couper, pendant des périodes beaucoup plus longues.

Il n'y a pas lieu de s'attendre à ce que le nombre des taches observées décroisse d'une manière régulière, mais en tous cas il doit y avoir une spirale annuelle pour laquelle les circonstances sont aussi défavorables que possible pour leur observation; en effet, à mesure que nous nous rapprochons de la douzième spirale, qui coïncide sensiblement avec la première, les conditions doivent s'améliorer de nouveau.

La durée de la période des taches est irrégulière et la hauteur des maxima est variable. Il en devrait être ainsi même dans le cas où le soleil serait absolument stationnaire, puisque la douzième spirale de P ne coïncide pas *exactement* avec la première; d'ailleurs, il est évident que des modifications dans la distribution de la matière peuvent rendre plus irrégulières encore les fluctuations successives.

2. *Protubérances.*

Il y a quelque temps [1]), j'ai déjà eu l'occasion de donner une explication de l'aspect des protubérances et de leurs particularités spectrales, en partant de l'hypothèse qu'elles étaient l'effet d'une dispersion anomale de la lumière photosphérique dans les parties tourbillonnantes des surfaces de discontinuité, dont nous voyons les projections sur le bord du disque solaire. Il sera maintenant facile de déterminer jusqu'à quel point ces protubérances ont quelque rapport avec les taches et les facules, et de reconnaître que, de même que pour les taches et pour les mêmes raisons d'ailleurs, nous pouvons nous attendre à une certaine périodicité dans leur fréquence et dans la région où elles apparaissent.

Les protubérances que l'on appelle métalliques ou éruptives ne s'observent que dans le voisinage des taches solaires, ou du moins dans la zone qu'elles occupent et jamais dans les régions polaires. Par contre, les protubérances nébuleuses se rencontrent à toutes les latitudes. D'après notre théorie cette circonstance s'explique comme suit. La dispersion anomale des espèces de lumière que l'on observe dans le spectre des protubérances métalliques, c'est à dire voisines des raies *Na*, *Mg*, *Ba*, *Fe*, *Ti*, *Cr* et *Mn*, est moins forte que celle des rayons voisins des raies *H*, *He* et *Ca*; il faudra donc de plus grandes différences de densité pour

[1]) Ces *Archives*, (2), 7, 473; 8, 218, 1903.

produire les protubérances eruptives que les nébuleuses (où l'on n'observe généralement que les raies *H*, *He* et *Ca*). Or, les résultats des recherches de M. Emden prouvent qu'on peut s'attendre à une formation plus active de tourbillons sous des latitudes moyennes que dans les régions équatoriales ou polaires.

La zone où se montrent les protubérances doit être plus étendue que celle où l'on voit des taches; en effet, quand on se représente bien la direction des surfaces de discontinuité et des axes des tourbillons, on reconnaît que la visibilité des taches est liée à des conditions beaucoup plus strictes, quant à la position de la terre par rapport aux éléments de la structure solaire, que la visibilité des protubérances. Les protubérances sont visibles dès que la direction du regard, fixé sur le bord apparent du soleil, passe tout près d'une série de tourbillons, et surtout quand elle est tangente à la surface de discontinuité dans le voisinage de l'espace tourbillonnant. Mais, pour voir des taches, il n'est pas seulement indispensable que la direction dans laquelle on regarde soit tangente à la surface de discontinuité dans la région des tourbillons, il faut aussi qu'elle coïncide avec la direction des axes de ces tourbillons.

La périodicité des protubérances. Les endroits du bord solaire où les protubérances apparaissent à un moment donné ne dépendent pas seulement des circonstances sur le soleil même, mais aussi de la position du point *P*. Il en résulte que la périodicité dans la fréquence et dans la situation des protubérances doit correspondre à la périodicité du mouvement de *P*.

Dans une note intitulée „Solar prominences and spot circulation from 1872—1901", Sir N. Lockyer et M. W. J. Lockyer [1]) ont donné un aperçu graphique de la périodicité des taches et des protubérances en relation avec leur latitude héliographique. Dans quelques communications antérieures [2]), les mêmes auteurs avaient déjà fait remarquer „que les époques de la perturbation protubérantielle maxima dans les latitudes élevées diffèrent grandement des époques près de l'équateur. Ces dernières sont associées de près aux époques du maximum de fréquence des taches; les premières, aussi bien au nord qu'au sud, se produisent à des temps intermédiaires." (*C. R.*)

---

[1]) Sir N. Lockyer et W. J. S. Lockyer, *Nature* 67, 569—571, 1903.

[2]) *Nature*, 66, 249; 67, 377. *C. R.* 135, 361—365.

Or, il résulte de notre théorie que l'on observe les protubérances à des endroits où la ligne de visée est tangente à des portions tourbillonnantes des surfaces de discontinuité près du bord solaire; il est donc évident qu'à des époques où le nombre de taches est maximum cette circonstance se réalisera le plus souvent dans la région des taches, tandis que les occasions les plus favorables pour leur observation dans d'autres latitudes se présenteront à d'autres moments.

Aussi, bien que la période de 11 ans soit nettement reconnaissable dans la courbe de fréquence des protubérances, cette courbe s'écarte cependant de la courbe des taches à plus d'un point de vue. Des maxima et minima moins importants viennent se superposer à la courbe principale et indiquent une période d'environ 3 ans. Ces fluctuations moins grandes trouvent aussi une explication logique dans les positions successives que la terre occupe par rapport au soleil.

IV. La périodicité dans les variations des éléments météorologiques et magnétiques terrestres.

1. *Ces phénomènes imposent-ils l'hypothèse d'une activité variable du soleil?*

Dans les pages précédentes nous avons attribué l'inconstance des phénomènes solaires pour la plus grande partie au changement continuel du point de vue d'où nous observons le soleil. Nous avons supposé que les modifications, produites dans les conditions générales du corps solaire par le rayonnement et le mouvement relatif des couches gazeuses, sont relativement lentes et graduelles. Notre théorie n'avait pas besoin de faire intervenir des éruptions violentes, des troubles, des périodes d'augmentation ou de diminution de l'„activité" solaire; elle nous permettait de considérer la quantité d'énergie émise par le soleil par unité de temps comme à peu près constante.

Voilà pourquoi à première vue il doit sembler difficile de rendre compte des variations périodiques de plusieurs phénomènes terrestres, dont l'allure suit parfaitement les variations dans la fréquence des taches et des protubérances. Mais, même en prenant comme point de départ l'hypothèse d'un rayonnement variable du soleil, on n'a avancé jusqu'ici, à ma connaissance du moins, pour expliquer la relation entre

les taches solaires et les phénomènes terrestres, aucune théorie assez convaincante pour qu'il soit regrettable de l'abandonner.

Rappelons brièvement les tentatives faites dans ce sens.

Les périodes de fréquence maxima des taches sont marquées par certaines perturbations dans les phénomènes terrestres et par une augmentation des mouvements atmosphériques; la chute de pluies est accrue et les cyclones, les aurores polaires, les écarts magnétiques sont plus fréquents. Mais à ces époques la température moyenne sur toute la terre est un peu plus basse que pendant les périodes de minima [1]), de sorte que nous devons admettre que l'énergie totale reçue par la terre doit être la plus faible vers les maxima du cycle des taches. Voilà une première objection que nous pouvons faire contre toute théorie basée sur une variation périodique dans l'énergie totale émise par le soleil.

Il se pourrait il est vrai que l'émission de l'énergie solaire, bien que diminuée en moyenne dans les années où le nombre des taches est maximum, présentât à ces époques une variabilité plus grande que pendant les minima de fréquence. Des observations variées et nombreuses ont été entreprises dans le but de s'assurer si l'apparition de taches et de facules, ou leur passage par le méridien central du soleil, sont généralement accompagnés de manifestations excessives dans les phénomènes terrestres; or le résultat a prouvé que tel *n'est pas* invariablement le cas. M. A. L. Cortie [2]) a fait récemment une étude détaillée de cette question. Les observations de Father Sidgreaves, s'étendant de 1881 à 1896, avaient déjà clairement fait voir que les périodes d'accroissement de l'activité solaire sont réellement marquées par des orages magnétiques violents, mais que mainte tache n'est accompagnée d'aucun trouble et que inversement ces troubles se produisent souvent quand le soleil ne présente aucune tache. Aussi M. Cortie déclare-t-il que „ces résultats sont en contradiction avec toute théorie qui chercherait la cause des orages magnétiques, et j'entends par là la cause efficiente, quelque part sur le soleil ou dans son voisinage." Pendant trois ans il a étudié lui-même le rapport entre l'aspect de la surface solaire et les courbes magnétiques enregistrées à Stonyhurst. Il trouva que les *moyennes annuelles* de la superficie occupée par les taches et des varia-

---

[1]) Ch. Nordmann, *Comptes rendus*, 136, 1047—1050, 1903.

[2]) A. L. Cortie, S. J., *Astrophysical Journal*, 16. 203—210, 1902.

tions de la déclinaison correspondaient assez bien; mais le tableau à la p. 207 de son mémoire prouve qu'il n'en est pas ainsi quand on considère les moyens résultats pour chaque rotation du soleil prise séparément; et la comparaison directe des observations quotidiennes du soleil avec les courbes magnétiques de chaque jour prouve encore plus clairement que les taches et les troubles ne vont pas nécessairement de pair. Ainsi par exemple, pendant un violent orage magnétique observé le 12 févr. 1899, le soleil était presque complètement sans taches, tandis que la tache particulièrement grande de mai 1901, qui subsista pendant deux rotations solaires, n'était accompagnée d'aucun trouble magnétique particulier. M. Cortie arrive donc à cette conclusion qu'il existe entre les taches solaires et les orages magnétiques probablement le rapport de „deux effets corrélatifs, mais parfois indépendants, d'une seule et même cause".

Si ce ne sont donc pas les taches et les facules elles-mêmes qui, par leur rayonnement particulier de lumière et de chaleur, produisent les variations que l'on doit admettre dans l'émission de l'énergie solaire, on pourrait s'imaginer que peut-être des causes tout à fait différentes jouent le rôle principal dans la production des phénomènes que nous considérons.

C'est ainsi que M. Arrhenius [1]) a émis une hypothèse dans laquelle il a tiré parti des dernières découvertes relatives aux rayons cathodiques, l'ionisation des gaz, les propriétés des ions et des électrons et la pression due au rayonnement. Il attribue les phénomènes périodiques sur terre à de la matière solaire, chargée d'électricité négative, lancée hors du soleil par certains centres d'activité situés à sa surface (ce qui expliquerait la période de 25,929 jours). La quantité d'électricité ainsi produite varierait avec l'activité du soleil et serait la plus grande à l'époque des maxima de fréquence des taches. Cette matière serait dispersée à travers l'espace par la pression de radiation et donnerait une charge négative aux couches supérieures de l'atmosphère terrestre. Les décharges produiraient des rayons cathodiques sous forme d'aurores boréales; les particules électrisées, emportées par le vent, produiraient des courants électriques et causeraient les troubles du magnétisme terrestre.

Plusieurs points de cette théorie ont déjà subi une critique de la part

---

[1]) Arrhenius, *Rev. gén. d. Sc.*, 13, 65—76; Lehrb. d. kosm. Phys., 149—155.

de M. Ch. Nordmann [1]), qui donne de l'influence variable du soleil sur les phénomènes météorologiques une explication tout à fait différente. Il l'attribue à de *longues ondes électriques*, émises par le soleil, surtout par les régions des taches et des facules, aux époques de maximum de fréquence des taches. Quand ces ondes Hertziennes pénètrent dans les couches supérieures de l'atmosphère, elles en augmentent la conductibilité et les rendent lumineuses. Il explique de cette façon comment les courants électriques dans l'atmosphère sont plus intenses pendant les maxima des taches, et aussi pourquoi les variations du magnétisme sont alors plus grandes et les lumières polaires plus fréquentes et plus vives.

Nous venons de voir toutefois que des phénomènes solaires, même très apparents, ne sont pas toujours accompagnés de troubles magnétiques importants ou d'aurores polaires intenses. La théorie de M. Nordmann exige donc que l'on admette l'existence, à la surface du soleil, de centres d'émission de longues ondes électriques, séparés les uns des autres et indépendants des taches et des facules. Une pareille hypothèse ne simplifie guère notre conception de la constitution de cet astre.

M. Bigelow [2]) attribue l'influence du soleil sur le magnétisme terrestre en grande partie à une action magnétique directe du soleil même; il admet d'ailleurs que les circonstances magnétiques de cet astre sont très variables. Mais, comme Lord Kelvin [3]) a prouvé que l'intensité du magnétisme solaire, et sa variabilité, devraient être énormes pour produire, par induction directe, de pareils troubles dans le magnétisme terrestre, M. Bigelow admet également un développement variable d'électricité dans les hautes régions de l'atmosphère, par suite de l'inconstance de l'action ionisante du rayonnement solaire. Ces idées de M. Bigelow ont été analysées et critiquées par M. Schuster [4]).

Toutes ces théories sont incomplètes à un même point de vue, très important. Les troubles météorologiques et magnétiques terrestres se manifestent généralement d'une telle façon qu'il est impossible de les considérer simplement comme une augmentation ou une diminution d'une activité normale. Ainsi, par exemple, dans le cas des orages

---

[1]) Ch. Nordmann, *Rev. gén. d. Sc.*, 13, 379—388.

[2]) Bigelow, Solar and Terrestrial Magnetism, *U. S. Weath. Bur. Bulletin*, n°. 21, 1898; Eclipse Meteorology and Allied Problems, Washington 1902, p. 104.

[3]) Lord Kelvin, *Nature*, 47, 107—110, 1892.

[4]) Schuster, Terrestrial Magnetism, III, 179—183, 1898.

magnétiques, les variations du vecteur de perturbation ne présentent aucun rapport avec les variations quotidiennes normales. L'origine et l'allure capricieuse des dépressions barométriques, qui jouent un rôle si important dans la détermination des conditions météorologiques des divers points du globe, ne s'expliquent pas uniquement par l'accroissement de la circulation atmosphérique ordinaire; et l'on pourrait donner bien d'autres exemples encore.

Nous devons donc nous figurer l'influence cosmique de telle nature que, bien qu'émanant du soleil et frappant la terre suivant un cône dont l'ouverture n'est que de 17.6″, elle agit cependant d'une manière toute différente en divers points du globe. En outre, cette influence manifeste nettement une périodicité semi-annuelle. Jusqu'à présent on n'a trouvé aucune théorie, basée sur l'hypothèse d'une émission solaire variable, capable de rendre compte de ces caractères frappants de l'influence cosmique.

Si notre théorie nous conduit donc à conclure que, pour expliquer la périodicité des phénomènes que nous observons sur le *soleil* même, il n'est pas nécessaire d'admettre une variation d'activité de cet astre, cette conclusion ne doit pas nous sembler inadmissible parce qu'elle nous force à abandonner toutes les idées, qui ont prévalu jusqu'ici, sur l'influence de l'activité solaire sur les troubles météorologiques.

2. *Effets du mouvement de la terre à travers le champ irrégulier du rayonnement solaire.*

Quand nous recevons sur un écran, placé à quelque distance, les rayons solaires qui ont traversé un morceau de verre à vitre ordinaire, nous constatons une distribution irrégulière de la lumière. Nous devons nous figurer de même que les rayons, issus des portions intérieures du soleil, sont inégalement dispersés dans l'espace après leur passage à travers les couches extérieures, moins denses. La terre se meut donc à travers un champ où le rayonnement est inégalement distribué. Et, bien que nous sachions que le pouvoir réfringent des gaz de la couronne est faible, nous pouvons cependant admettre que les espèces de rayons qui subissent la dispersion anomale sont susceptibles d'une incurvation assez considérable, et que les faisceaux de ces rayons peuvent subir des variations de divergence, surtout là où ils se propagent dans une direction sensiblement tangente aux surfaces de discontinuité.

C'est sur ce principe que je baserai mon explication de l'influence périodiquement variable qu'un soleil à peu près invariable exerce sur les phénomènes terrestres.

A. Les périodes semi annuelle et annuelle de la position de la terre dans le champ de radiation irrégulier du soleil.

A de grandes distances du centre du soleil les surfaces de discontinuité deviennent sensiblement planes. Celles qui sont voisines de l'équateur sont à peu près parallèles à ce plan; cela est d'accord avec l'aspect des lignes de structure des régions extrêmes de la couronne aussi bien qu'avec des considérations théoriques.

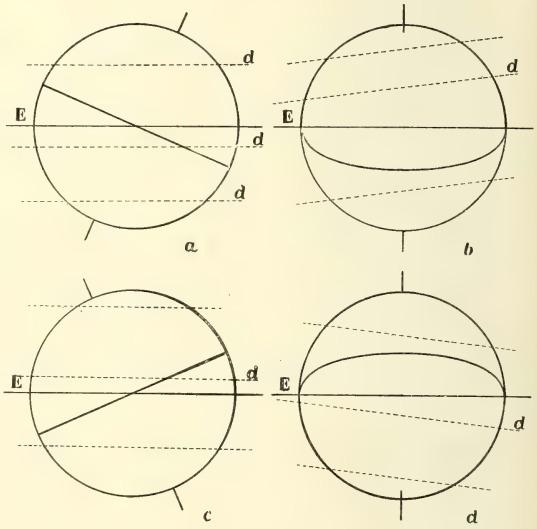


Fig. 2.

Si nous supposons maintenant que les surfaces de discontinuité soient prolongées (géométriquement) jusqu'à la terre, il est évident qu'elles la couperont suivant un système de cercles, dont la position par rapport aux parallèles changera avec la situation de la terre dans son orbite. Considérons quelques positions particulières.

La fig. 2, *a*, représente la position de la terre au 21 mars, vue du soleil. Au printemps, le pôle sud du soleil est tourné vers la terre; le 5 mars la terre passe par le point de son orbite le plus éloigné du plan de l'équateur solaire. Dans notre diagramme, cet équateur pourrait donc être représenté par une droite presque parallèle à l'écliptique *E*, à un peu plus de 7° de latitude héliographique au nord de celui-ci. (Le rayon terrestre n'est que de 8″,8). Les prolongements des surfaces de discontinuité à 7° au sud de l'équateur solaire étant également presque

parallèles à ce dernier, leur position peut être représentée par les lignes pointillées *d* qui, le 21 mars, ne sont que très légèrement inclinées par rapport à *E*.

Dans la fig. 2, *b*, nous voyons l'hémisphère illuminée de la terre au 21 juin. Un peu plus tôt, le 4 juin, la terre traversait la ligne nodale de l'équateur solaire et de l'écliptique, de sorte que le 21 juin les plans de discontinuité *d* peuvent encore être représentés par des lignes dont l'inclinaison sur l'écliptique est à peu près de 7°.

La fig. 2, *c*, fait voir la position au 22 septembre; à cette date l'équateur solaire est au sud de la terre.

Enfin, la fig. 2, *d*, nous montre la position de la terre au 21 décembre.

D'après ces figures il est clair que vers l'époque des équinoxes chaque point des parties fortement éclairées de la terre (nous exceptons les portions où le soleil est bas) se meut, par la rotation diurne, toujours dans le même sens par rapport aux plans de discontinuité, en faisant avec ceux-ci des angles assez grands (d'environ 23°). Mais, peu de temps après les solstices, au commencement de juillet et de janvier, chaque point se meut, à midi, dans un sens à peu près parallèle aux plans de discontinuité; tandis que le matin et l'après-midi le mouvement est de sens contraire par rapport à ces plans.

Or, comme dans un pareil système de surfaces de discontinuité les variations de densité sont surtout rapides perpendiculairement à ces surfaces, il faut que dans son mouvement diurne chaque point de la terre passe par des conditions plus variées au printemps et en automne qu'en été et en hiver.

De plus, il est évident que la variabilité de ces circonstances doit être moins marquée vers le solstice d'hiver que vers le solstice d'été, parce que les jours sont plus courts dans la première saison.

Nous pouvons donc prévoir la périodicité semiannuelle suivante dans l'amplitude des variations diurnes d'illumination:

un maximum à la fin de mars,
un minimum au commencement de juillet,
un maximum à la fin de septembre
et un minimum au commencement de janvier;

et en même temps, surtout dans les zones tempérées, le minimum d'hiver doit être plus marqué que le minimum d'été.

Rappelons encore une fois la signification optique des surfaces de discontinuité. En général elles donnent une divergence plus grande aux faisceaux de lumière qui se propagent dans un sens à peu près parallèle; par leur intersection avec la surface terrestre elles déterminent donc des zones où l'illumination doit être affaiblie, tandis qu'elle doit être augmentée dans des régions intermédiaires. Cela ne s'applique toutefois pas dans la même mesure à toute espèce de lumière du spectre, mais spécialement à ces ondes-là qui subissent la dispersion anomale.

Tous les phénomènes terrestres qui sont régis par les conditions de cette illumination seront donc soumis, à un degré plus ou moins fort, aux variations périodiques dont il vient d'être question.

Il y a du reste probablement une autre raison encore pour la variabilité plus grande des effets du rayonnement au printemps et en automne qu'en hiver et en été. C'est qu'il n'est pas impossible que, dans des régions à 6° ou 7° de distance de l'équateur solaire, on observe des différences de densité plus grandes, le long des surfaces de discontinuité, que dans les zones équatoriales.

B. La périodicité des variations d'illumination qui coïncide avec la périodicité des phénomènes solaires.

Dans le cours d'un certain nombre d'années, la terre décrit à travers le système des surfaces de discontinuité une trajectoire assez compliquée, que nous avons représentée par le mouvement de P sur la sphère B. La terre vient ainsi successivement sous l'influence de diverses portions du système; et les phénomènes que nous observons sur le soleil nous apprennent s'il arrive souvent que, dans un certain espace de temps, la lumière qui se dirige vers la terre rase les surfaces de discontinuité. Cette circonstance est en effet intimement liée à la fréquence des protubérances et des taches solaires, et à l'apparence de plusieurs raies de Fraunhofer (spécialement dans le spectre des taches). Ce que l'on a appelé un „maximum d'activité solaire" signifie tout simplement que la terre, au moment où ce maximum se présentait, était coupée un grand nombre de fois par les prolongements de surfaces de discontinuité nettement définies, et dans ces circonstances tous les phénomènes terrestres, résultant de variations dans le degré d'éclairement, doivent passer par un maximum.

Quant à la nature du rapport existant entre les taches solaires et les protubérances d'une part, et les variations météorologiques et magné-

tiques d'autre part, on est unanime sur ce point que „ce sont des effets d'une seule et même cause."

Or, je crois avoir trouvé cette cause commune dans *la position variable de la terre par rapport aux surfaces de discontinuité et dans les variations des conditions d'éclairement qui en sont la conséquence.*

Et à ce point de vue non seulement l'intensité totale du rayonnement, mais aussi les changements dans la composition de la lumière solaire seront importants.

3. *Aurores polaires.*

Les lumières polaires appartiennent à une classe de phénomènes qui ne paraissent subir qu'à un faible degré l'influence des circonstances locales de la surface terrestre. Les déterminations de l'altitude à laquelle elles prennent naissance sont peu concordantes; mais on admet généralement que cette altitude est très grande, notamment de plusieurs kilomètres. Nul doute que ce phénomène ne soit en relation étroite avec le rayonnement solaire; nous en voyons la preuve dans l'existence d'une période diurne, avec un maximum vers $2^h\ 40^m$ p. m. et un minimum à $7^h\ 40^m$ a. m. (Carlheim-Gallenskiöld). Il est très probable que les aurores polaires consistent en des décharge de tensions électriques qui ont pris naissance pendant le jour, dans les hautes régions de l'atmosphère, par suite de l'action ionisante du rayonnement solaire.

S'il en est réellement ainsi, on comprend que des différences locales dans ce rayonnement doivent pouvoir favoriser l'apparition des aurores: nous pouvons donc prévoir une périodicité dans leur fréquence, notamment les périodes semi annuelle et annuelle décrites sous *A*, aussi bien que les variations moins régulières dont il a été question sous *B*.

Le tableau suivant, que j'emprunte au manuel de physique astronomique de M. Arrhenius, p. 913, donne un aperçu de la fréquence des aurores polaires, d'après les statistiques de MM. Ekholm et Arrhenius pour divers points du globe.

	Suède 1883/1896	Norwège 1861/1895	Islande et Groenland 1872/1892	Etats-Unis d'Amérique 1871/1893	Aurores australes 1856/1894
Janvier....	1056	251	804	1005	56
Février....	1173	331	734	1455	126
Mars.....	**1312**	**335**	613	1396	**183**
Avril.....	568	90	128	**1724**	148
Mai.....	170	6	1	1270	54
Juin.....	10	0	0	1061	40
Juillet....	54	0	0	1223	35
Août	191	18	40	1210	75
Septembre.	1055	209	455	**1735**	120
Octobre...	**1114**	**353**	716	1630	**192**
Novembre.	1077	326	811	1240	112
Décembre..	940	260	**863**	912	81

Les deux dernières colonnes font nettement voir la periodicité prévue; maximum en mars ou avril et en septembre ou octobre, minimum en juin ou juillet et décembre ou janvier, et dans les deux cas le minimum d'hiver est le plus prononcé, bien que les longues nuits d'hiver soient favorables à l'observation des aurores. Dans les trois autres colonnes, qui se rapportent à des latitudes plus élevées, le minimum d'été, ainsi que le fait remarquer M. Arrhenius, n'est tellement bas qu'en apparence, parce que dans ces régions les journées d'été sont si longues qu'il ne reste plus de temps pour observer les aurores.

Les données rassemblées par MM. Fritz et Arrhenius (Lehrb. d. Kosm. Phys., p. 915) prouvent d'ailleurs à l'évidence que la période des taches solaires se retrouve aussi dans la fréquence des aurores polaires.

4. *La marche annuelle de la variation diurne du magnétisme terrestre.*

On sait que le magnétisme terrestre est influencé par le rayonnement solaire. Dans les dernières années cette conviction a été encore affermie par l'observation du fait que des perturbations magnétiques se produisent, durant les éclipses totales de soleil, dans le voisinage du cône d'ombre complète.

Supposons qu'en chaque point de la terre la force magnétique moyenne soit représentée par un vecteur. Si nous représentons en outre les variations diurnes par un vecteur additionnel, variable, l'ensemble de tous ces vecteurs additionnels constituera le „champ de variation." MM. SCHUSTER et v. BEZOLD ont calculé et construit ce champ, et ont montré que son mouvement de l'est vers l'ouest, avec une vitesse de 15° par heure, donne une idée assez exacte des écarts quotidiens de l'aiguille aimantée en tous les points de la terre.

D'après M. SCHUSTER, le „champ de variation" est produit pour les $^3/_4$ à peu près par des courants électriques dans l'atmosphère et pour $^1/_4$ par des courants terrestres. J'entends par courant électrique dans l'atmosphère un courant de convection de particules électrisées, emportées par les mouvements cyclonaux et anticyclonaux de la circulation générale de l'atmosphère.

Cette théorie de SCHUSTER et v. BEZOLD exige donc que les variations magnétiques diurnes augmentent avec l'intensité de la circulation générale aussi bien qu'avec le degré d'ionisation des couches supérieures de l'atmosphère. Si l'un de ces deux processus est influencé à un haut degré par la variabilité du rayonnement solaire (et cela est assez probable, comme on peut le voir dans ARRHENIUS, Lehrbuch pp. 886, 888, 890, 898), toutes les périodes qui, d'après notre théorie, existent dans la variabilité de la radiation solaire, doivent avoir leur correspondant dans les inégalités diurnes des éléments du magnétisme terrestre.

M. CHREE [1]) a publié récemment un exposé clair et succinct des variations du magnétisme terrestre.

Par écart mensuel moyen („mean monthly range") d'une grandeur magnétique il entend „la différence entre les valeurs la plus grande et la plus petite des valeurs obtenues, à chacune des vingt-quatre heures du jour, pour la variation quotidienne moyenne, durant le mois en question, et déduite de cinq journées calmes choisies dans ce mois par l'Astronomer Royal". Si cet écart est représenté par R et si S est le nombre par lequel M. WOLFER exprime la fréquence des taches solaires, nous avons, d'après M. CHREE, la relation suivante.:

$$R = a + b\,S.$$

Ses recherches s'étendent sur la période de onze ans 1890—1900.

---

[1]) CHREE, Preliminary Note on the Relationships between Sun-spots and Terrestrial Magnetism. *Proc. Roy. Soc.*, 71, 221—224, 1903.

Il groupe les douze mois en trois saisons: novembre à février (hiver); mars, avril, septembre et octobre (printemps et automne); mai à août (été); il obtient ainsi pour a et b les valeurs suivantes:

	Déclinaison		Inclinaison		Int. hor.		Int. vert.	
	a	b	a	b	a	b	a	b
Hiver	3,23′	0,0323	0,63′	0,0105	10,5	0,161	7,0	0,032
Printemps et automne	7,32	0,0478	1,26	0,0147	23,5	0,221	17,2	0,026
Eté	8,91	0,0428	1,61	0,0137	30,6	0,190	22,7	0,035
Moyenne	6,49	0,0410	1,17	0,0130	21,5	0,191	15,6	0,031

a est donc la mesure de la variabilité avec la saison, indépendamment de la période des taches solaires.

b apprend jusqu'à quel point l'influence de la période des taches dépend de la saison. Dans l'intervalle de temps considéré S a oscillé entre les valeurs 0,3 et 129,2; sa valeur moyenne était 41,7.

Au point de vue de notre théorie, ces nombres prouvent que

a atteint, pour chaque élément, un minimum en hiver et un maximum en été; cela s'explique par le fait qu'un accroissement de l'intensité du rayonnement solaire fait augmenter à la fois le mouvement général de l'atmosphère et la production d'électricité. Mais le tableau fait voir en outre qu'au printemps et en automne la valeur de a est toujours plus grande que la moyenne pour toute l'année; cela indique une superposition de *maxima à l'époque des équinoxes*, ce que nous expliquons par la manière dont la variabilité d'éclairement dépend de la position de l'axe terrestre par rapport aux surfaces de discontinuité (périodicité A, p. 234).

Dans les valeurs de b la périodicité A est beaucoup plus sensible que dans les valeurs de a. Il doit en être ainsi, puisque le terme bS est moins influencé par la circulation générale de l'atmosphère, mais l'est davantage par les particularités des surfaces de discontinuité par rapport à la terre.

Chez la composante verticale de l'intensité du magnétisme terrestre, b est, par rapport à a, d'une importance beaucoup moindre que chez les trois autres éléments. M. Chree pose égale à 100 la valeur moyenne de b pour toute une année; il arrive ainsi, pour les saisons, aux valeurs suivantes de b:

	Déclinaison	Inclinaison	Int. hor.
Hiver	79	81	85
Printemps et automne	117	113	116
Eté	104	106	99

On voit par là que l'amplitude de l'écart diurne, prise absolument, dépend à un degré beaucoup plus fort de la fréquence des taches solaires à l'époque des équinoxes qu'à d'autres moments. Nous en trouvons la raison dans le fait que la diversité plus grande de surfaces de discontinuité bien nettes, qui coupent la terre pendant un maximum de taches, produit aussi, dans l'illumination de la terre, une plus grande diversité quand la projection du mouvement diurne sur les normales aux surfaces est grande que quand elle est petite (voyez à ce propos fig. 2, p. 234).

Si nous considérons maintenant l'influence de la fréquence des taches solaires, non pas à un point de vue absolu, mais en comparaison avec l'influence de la variation annuelle pour une fréquence moyenne des taches, — cette influence relative, M. Chree l'exprime par le rapport $\frac{41{,}7\ b}{a}$ —, nous obtenons:

	Déclinaison	Inclinaison	Int. hor.
Hiver	0,42	0,69	0,60
Printemps et automne	0,27	0,49	0,39
Eté	0,20	0,35	0,26

Ce tableau nous apprend que l'influence de la fréquence des taches solaires sur l'amplitude de la variation diurne est *comparativement* la plus grande en hiver. Cela doit être attribué au fait que, pendant un jour d'hiver, le changement de position d'un point quelconque du globe par rapport au soleil et aux surfaces de discontinuité est relativement petit; d'où il résulte que les variations dans l'éclairement sont principalement produites par des irrégularités dans le système même des surfaces de discontinuité.

Les calculs de M. Chree ne se rapportent qu'à des observations faites à l'observatoire de Kew. On trouve un aperçu des variations annuelles de l'écart diurne de l'intensité horizontale, déduites d'observations faites en divers points du globe de 1841 à 1899, dans les „Studies on the Statics and Kinematics of the Atmosphere in the U. S. of America" de M. Frank Bigelow (p. 56—57). Les résultats sont tout a fait d'accord avec ce que nous venons de voir.

5. *Troubles du magnétisme terrestre.*

En appliquant les raisonnements précédents aux troubles irréguliers du magnétisme terrestre, ou orages magnétiques, on en peut donner l'explication sans aucune difficulté.

J'attribue ces phénomènes à des différences extraordinaires de densité, se présentant parfois de part et d'autre des surfaces de discontinuité qui contiennent la droite reliant la terre au soleil. Le système des surfaces de discontinuité se meut par rapport à la terre avec une telle rapidité que tous les points de l'hémisphère éclairée sont influencés à peu près simultanément par les conditions locales extraordinaires du champ de radiation; il se peut toutefois qu'au même moment l'illumination anormale soit plus intense pour certaines régions du globe que pour d'autres [1]). Il s'ensuit que les orages magnétiques s'observent partout à peu près au même instant, et leurs effets doivent être sensiblement identiques en des endroits voisins, tandis que pour des régions assez éloignées les unes des autres ils peuvent être très différents et même opposés.

M. Ellis a étudié la variation annuelle de la fréquence des troubles magnétiques et les a classés en divers groupes. Les „fortes perturbations" (qui dépassent 1° en déclinaison et 300 unités de la 5e décimale pour l'intensité horizontale) présentent deux maxima, l'un en avril et l'autre en septembre; les „perturbations faibles" (10′ et 50 unités) ont un maximum en été et un minimum en hiver. On y reconnaît immédiatement les caractères de la périodicité *A* (p. 234), qui paraît nous donner dans ce cas aussi une explication satisfaisante. D'ailleurs, dans l'allure de la courbe de fréquence des troubles, nous trouvons spécialement un argument en faveur de l'opinion que j'ai exprimée à la p. 236, notamment que l'on doit rencontrer, le long des surfaces de discontinuité à 6° ou 7° de l'équateur solaire, de plus grandes irrégularités dans la distribution de la densité que dans la zone équatoriale. Et nous trouvons un autre argument dans la période diurne des troubles, dont le maximum tombe à midi dans les contrées tropicales.

Après les développements donnés sous *B* (p. 236), il n'y a rien d'éton-

---

[1]) Les changements rapides observés dans le spectre anormal de Hale justifient cette manière de voir.

nant à ce que nous retrouvions, dans les troubles magnétiques, la périodicité des phénomènes solaires. La relation qui existe entre les orages magnétiques d'une part, et les taches solaires, les facules et les protubérances d'autre part, n'est qu'indirecte. Les deux espèces de phénomènes résultent de l'existence de surfaces de discontinuité nettement définies, mais tandis que les phénomènes solaires sont particulièrement déterminés par la direction et la divergence des rayons lumineux dans le voisinage du *soleil*, les troubles terrestres résultent plutôt de la divergence de ces rayons à proximité de la *terre*. Il peut donc arriver souvent que les orages magnétiques coïncident avec l'apparition de grandes taches, ou facules, ou protubérances, mais cela n'est pas nécessairement toujours le cas.

D'après M. LOCKYER, les „grands" orages magnétiques accompagnent toujours les maxima de fréquence des protubérances dans le voisinage des pôles du soleil, tandis que la courbe de la variabilité moyenne du magnétisme terrestre est presque une reproduction exacte de la courbe de fréquence des protubérances dans les régions équatoriales [1]).

Cette circonstance, nous pouvons en rendre compte de la manière suivante. L'apparition de protubérances près des pôles est la conséquence des effets optiques de portions de surfaces de discontinuité fortement inclinées par rapport au plan de l'équateur. Nous pouvons admettre que ces portions doivent produire des irrégularités dans le champ de radiation, à l'endroit où se trouve la terre, mais que la structure de ces irrégularités n'est pas du tout parallèle à la structure principale, c. à d. à l'équateur solaire. En passant par la terre, ces irrégularités doivent occasionner des troubles magnétiques plus forts et plus passagers que les irrégularités qui correspondent à la structure lamellaire normale, dont l'angle avec l'écliptique est petit.

6. *La variation annuelle des oscillations quotidiennes de la pression atmosphérique.*

Les aurores polaires et les variations du magnétisme terrestre sont régies surtout par les conditions dans lesquelles se trouvent les plus hautes régions de l'atmosphère; les conditions atmosphériques à la surface de la terre n'ont qu'une faible influence sur ces phénomènes. Par contre, la pression barométrique, la température, les pluies, la direction du vent et tous les autres phénomènes météorologiques connexes dépen-

[1]) LOCKYER, *C. R.* 135, 361—365, 1902; *Proc. Roy. Soc.*, 71, 1903.

dent, à un haut degré, de la répartition des terres et des mers. Il sera donc difficile de reconnaître dans ces phénomènes une action cosmique à côté des nombreuses influences locales.

Mais dans les hautes régions de l'atmosphère les circonstances doivent être plus simples. Récemment M. Bigelow [1]) a attiré l'attention sur le fait que, quand on examine des régions de plus en plus élevées de l'atmosphère, la période semi diurne, bien connue, de la pression, de l'électricité atmosphérique, de la tension de vapeur et de l'humidité absolue disparaissent pour ne plus donner qu'une simple période diurne dont le minimum se produit vers 3^h a. m. et le maximum vers 3^h p. m.

L'examen systématique des hautes régions de l'atmosphère n'a été entrepris que dans les dernières années, surtout dans l'Amérique du nord et en Allemagne, et les résultats publiés jusqu'à présent sont encore insuffisants pour y reconnaître les périodes cosmiques. Mais, malgré la complexité des influences, on a pu reconnaître dans l'oscillation diurne de la pression barométrique à la surface de la terre la même variation que dans les aurores polaires et le magnétisme terrestre.

Le tableau suivant, emprunté au manuel de M. Arrhenius (p. 603), donne l'amplitude moyenne des oscillations semi diurnes du baromètre, exprimée en mm., notamment pour les localités suivantes:

1) Upsala, 59° 52′ lat. N.; 2) Leipzig, 51° 20′ lat. N.; 3) Munich, 48° 9′ lat. N.; 4) Klagenfurt, 46° 37′ lat. N.; 5) Milan, 45° 28′ lat. N.; 6) Rome, 41° 52′ lat. N.; 7) 22° 30′ lat. S.; 8) 10° lat. N.

	Jan.	Fév.	Mars	Avr.	Mai	Juin	Juil.	Août	Sept.	Oct.	Nov.	Déc.	Année.
1)	0,13	0,11	0,15	**0,16**	0,14	0,13	0,13	0,14	**0,17**	0,15	0,11	0,10	0,13
2)	0,16	0,20	0,24	**0,27**	0,22	0,20	0,21	0,23	**0,27**	0,22	0,21	0,16	0,22
3)	0,21	0,23	0,28	**0,29**	0,28	0,26	0,25	0,26	**0,28**	0,27	0,21	0,21	0,25
4)	0,23	0,29	**0,35**	0,26	0,26	0,25	**0,34**	0,27	0,27	0,24	0,21	0,24	0,27
5)	0,30	0,35	**0,38**	0,36	0,30	0,29	0,29	0,31	0,32	**0,33**	0,31	0,29	0,32
6)	0,30	0,33	**0,35**	0,32	0,29	0,26	0,26	0,30	0,35	**0,36**	0,33	0,29	0,31
7)	0,65	0,68	**0,70**	0,68	0,64	0,61	0,63	0,66	0,72	**0,72**	0,69	0,66	0,67
8)	0,79	0,80	**0,83**	0,82	0,73	0,65	0,65	0,69	0,75	0,78	**0,82**	0,79	0,76

[1]) Bigelow, Studies on the Meteorological Effects in the Un. States of the Solar and Terrestrial Physical Processes. *Wheather Bureau* n°. 290, Washington 1903.

On voit que les maxima coïncident de nouveau avec les équinoxes et que pour des localités situées à plus de 45° de lat. le minimum d'hiver est plus bas que le minimum d'été, circonstances qui s'accordent à tous les points de vue avec la périodicité décrite sous *A*. On conçoit en effet aisément que l'amplitude des fluctuations de la pression atmosphérique doit augmenter ou diminuer en même temps que la variabilité du degré d'éclairement. La circonstance qu'aux basses latitudes, boréales aussi bien qu'australes, le minimum de juillet semble le plus bas, doit être attribué, selon M. Arrhenius, au fait qu'à cette époque la terre est plus éloignée du soleil qu'en janvier.

7. *Les variations annuelle et séculaire de la pression atmosphérique.*

Si nous comparons entr'eux les systèmes d'isobares obtenus pour chaque mois, on constate inmédiatement que la variation annuelle de la pression barométrique est fort différente pour les diverses régions du globe. Sous les tropiques les fluctuations sont généralement insignifiantes; au coeur des continents des zones tempérées la pression atmosphérique est basse en été et haute en hiver; en plein océan c'est le contraire que l'on observe; au-delà de 45° de lat. S. la pression est uniformément basse; aux autres points du globe on observe la plus grande diversité dans l'allure annuelle.

Cependant, la plupart des courbes annuelles (surtout celles des zones tempérées) présentent, à côté de particularités locales, certains caractères communs. Elles manifestent plus ou moins distinctement deux minima aux époques des équinoxes et des maxima en hiver et en été. Les régions voisines du pôle nord semblent faire exception à cette règle (et probablement aussi les environs du pôle sud); là les maxima s'observent au printemps et en automme et les minima en hiver et en été.

Quelques statistiques importantes relatives à la pression atmosphérique dans l'Amérique du nord ont été publiées dans le „Report of the Chief of the Weather Bureau" 1900—1901, vol. 2. Le chapitre X traite des variations annuelles et séculaires; nous y trouvons les écarts mensuels de la pression barométrique moyenne pour un certain nombre d'années (1873—1899), rassemblés en 10 groupes par M. le Prof. Bigelow, d'après la situation géographique des stations d'observation; la marche annuelle moyenne de ces écarts a d'ailleurs été représentée graphiquement pour chaque groupe.

Les dix courbes ainsi obtenues présentent de grandes différences, dues au caractère tantôt continental, tantôt maritime, de la région auxquelles elles se rapportent, mais toutes révèlent une influence cosmique en faisant voir des minima aux équinoxes et des maxima aux solstices.

A notre point de vue cette influence peut être décrite comme suit:

La variabilité plus grande du rayonnement solaire au printemps et en automne rend plus intense la circulation atmosphérique; il en résulte une augmentation de la composante horizontale moyenne de la vitesse de l'air aussi bien que de l'évaporation, et les deux phénomènes occasionnent une diminution de la pression atmosphérique. Dans les régions polaires le rayonnement solaire exerce une moindre influence; là il peut s'établir une compensation qui fait que les maxima se produisent au printemps et en automne.

M. Bigelow a classé les mêmes données d'une autre manière encore. Il a calculé pour chaque station les moyennes annuelles successives et les a retranchées de la moyenne générale pour toute la période (1873—1899); il a obtenu ainsi 27 restes. Il a réuni ensuite les stations dans les mêmes groupes, dont le nombre n'était plus que de huit (parce que les observations relatives aux Indes occidentales étaient jugées trop peu complètes); pour chaque groupe il a déterminé les 27 moyennes des restes.

Les courbes représentant ces moyens restes donnent pour chacun des huit districts l'allure de la variation séculaire de la pression atmosphérique dans ce district.

Il est vrai que les huit courbes présentent entr'elles de nombreuses différences, mais, dans le nombre des maxima et des minima, nous constatons une similitude si marquée, qu'il est incontestable qu'ils sont produits par une cause commune, dont la nature cosmique est indubitable.

Des courbes analogues ont été dessinées par MM. Lockyer et Bigelow pour d'autres parties du globe et ont été comparées avec la courbe de fréquence des protubérances. Le résultat de cette comparaison a été qu'il existe une relation indéniable entre les deux phénomènes.

Il n'est pas facile, cependant, de trouver cette relation. En certains points du globe les maxima de fréquence des protubérances coïncident avec les maxima de pression atmosphérique (Bombay, Batavia, Perth, Adélaïde, Sidney); en d'autres au contraire, avec les minima (Cordova, Mobile, Jacksonville, Pensacola, Son Diego); il y en a d'ailleurs où

les maxima sont déplacés, bien que le caractère général de la courbe soit conservé.

Jusqu'à présent, les observations barométriques qui ont été entreprises pour faire la lumière dans cette question se rapportent à un nombre trop restreint de stations pour qu'il soit possible de tirer déjà des conclusions des données obtenues. C'est donc sous réserve que j'émets l'hypothèse suivante, qui pourra peut-être servir de guide dans les recherches ultérieures:

Aux époques où la fréquence des protubérances atteint son maximum, la circulation atmosphérique est rendue plus active à cause des irrégularités dans le champ de radiation solaire. Il en résulte un abaissement de la pression barométrique moyenne partout où la circulation activée augmente le degré d'humidité, tandis que la pression atmosphérique moyenne est au-dessus de la normale en tous les endroits où cette augmentation fait défaut.

8. *Influence cosmique sur d'autres phénomènes terrestres.*

Si la terre se mouvait dans un champ de rayonnement parfaitement régulier, il y aurait une certaine circulation atmosphérique normale, et cette circulation déterminerait en chaque point un certain état météorologique normal, qui varierait évidemment avec la situation géographique de l'endroit considéré ainsi qu'avec les saisons, mais reviendrait d'année en année, peut être avec quelques variations accidentelles peu importantes.

En realité, les conditions météorologiques sont loin d'être aussi régulières, ce que nous attribuons à l'irrégularité du champ de radiation.

Les particularités des surfaces de discontinuité contribuent à déterminer les localités où des minima de pression atmosphérique prendront naissance; elles influent sur la grandeur et le mouvement des dépressions, l'allure des cyclones, la direction du vent, la formation des nuages et les précipitations atmosphériques.

M. Meldrum a constaté qu'entre l'équateur et 25° de latitude sud les cyclones sont plus violents et plus fréquents à l'époque d'un maximum de taches solaires qu'à l'époque d'un minimum. M. Poey a établi la même chose pour les cyclones dans les Antilles; c'est à ce phénomène que l'on attribue d'ailleurs la prédominance de vents du sud dans l'Europe occidentale, au printemps des années de maxima de taches; ce

phénomène a aussi comme conséquence qu'il y a moins de jours de gelée dans la même saison, que la glace fond plus tôt que de coutume, que le niveau des eaux des grandes rivières est plus élevé, que la végétation est plus avancée etc. (Voir ARRHENIUS, Lehrb. d. kosm. Phys., pp. 141—146).

Il semble aussi qu'il y ait quelque raison d'attribuer à une périodicité dans la position variable de la terre par rapport aux surfaces de discontinuité l'alternance périodique d'années de fortes pluies et d'années de sécheresse dans les Indes anglaises [1]), une périodicité qui influe si nettement sur les conditions économiques de cette contrée. Il paraît qu'une chute excessive de pluie y a lieu régulièrement pendant trois ans au voisinage d'un maximum et pendant trois ans au voisinage d'un minimum de taches solaires. Les années intermédiaires sont caractérisées par une sécheresse causant une famine. Cette régularité dans les phénomènes météorologiques a cependant été interrompue en 1899, où une forte sécheresse et une grande famine ont coïncidé avec un minimum de taches; mais à cette époque les raies élargies du spectre des taches avaient un aspect anormal. Nous retrouvons donc là une circonstance qui plaide en faveur de notre opinion, que les irrégularités de la circulation atmosphérique moyenne seraient causées par les surfaces de discontinuité. Cependant, des phénomènes météorologiques locaux du même genre dépendent de facteurs si nombreux que nous ne pouvons pas espérer trouver de si tôt la solution des problèmes qui se présentent à nous.

RÉSUMÉ DES RÉSULTATS.

Passant en revue les résultats de cette étude, nous voyons que le principe de la dispersion anomale permet de rendre compte de la relation qui existe entre les phénomènes solaires et les perturbations terrestres.

Il y a un caractère frappant dans les manifestations de l'influence du soleil sur les éléments météorologiques et magnétiques terrestres, caractère qu'il est difficile d'expliquer au moyen d'autres principes,

---

[1]) Sir N. LOCKYER et W. J. S. LOCKYER, „On solar Changes of Temperature and Variations in Rainfall in the Region surrounding the Indian Ocean." *Proc. Roy. Soc. London*, 67, 409—431, 1901.

notamment celui-ci, que l'influence cosmique n'est pas uniformément la même en tous les points de l'hémisphère éclairé, mais qu'elle agit souvent différemment en diverses régions du globe, bien que la parallaxe solaire ne soit que de 8,8″.

Cette particularité de l'influence solaire, aussi bien que les diverses périodicités observées dans les variations des éléments météorologiques et magnétiques, peuvent être aisément interprêtées comme conséquences des irrégularités du champ de radiation solaire, irrégularités qui sont produites à leur tour par les surfaces de discontinuité.

En outre j'ai fait voir que, même en supposant constante l'émission de l'énergie solaire, des changements périodiques dans la fréquence des taches, des facules et des protubérances, ainsi que dans l'aspect des raies spectrales élargies, doivent déjà résulter simplement du changement de la position de la terre par rapport à l'astre lumineux tournant. En particulier, la période de 11 ans est une conséquence naturelle de mes considérations.

Il se peut que nous ayons trouvé ici la seule cause des périodicités observées et qu'il n'y ait plus aucune raison d'admettre une variabilité réelle dans l'activité solaire. La preuve n'en est toutefois pas fournie, de sorte que c'est à titre d'hypothèse que je n'ai pas tenu compte d'une pareille variabilité.

Table des matières.

Introduction. p. 211.
I. La trajectoire de la projection de la terre sur le soleil. L'origine probale de la période de 11 ans ..... „ 213.
II. La variabilité du rayonnement solaire ..... „ 218.
III. Les variations périodiques dans l'aspect du soleil.
1. Les taches et les facules ..... „ 223.
2. Protubérances ..... „ 227.
IV. La périodicité dans les variations des éléments météorologiques et magnétiques terrestres.
1. Ces phénomènes imposent-ils l'hypothèse d'une activité variable du soleil? ..... „ 229.
2. Effets du mouvement de la terre à travers le champ irrégulier du rayonnement solaire ..... „ 233.

A. Les périodes semi annuelle et annuelle de la position de la terre dans le champ de radiation irrégulier du soleil. p. 234.
B. La périodicité des variations d'illumination qui coïncide avec la périodicité des phénomènes solaires ..... „ 236.
3. Aurores polaires ..... „ 237.
4. La marche annuelle de la variation diurne du magnétisme terrestre ..... „ 238.
5. Troubles du magnétisme terrestre ..... „ 242.
6. La variation annuelle des oscillations quotidiennes de la pression atmosphérique ..... „ 243.
7. Les variations annuelle et séculaire de la pression atmosphérique ..... „ 245.
8. Influence cosmique sur d'autres phénomènes terrestres ... „ 247.
Résumé des résultats ..... „ 248.

SUR L'ALLURE DE LA COURBE DE SOLUBILITÉ DANS LE VOISINAGE DE LA TEMPÉRATURE CRITIQUE DE MÉLANGES BINAIRES [1]),

PAR

A. SMITS.

Les résultats fournis par les recherches concernant les températures critiques des mélanges binaires, suggérées par la théorie de VAN DER WAALS, et la représentation complète dans l'espace pression-température-concentration de l'équilibre entre des phases solides et des phases fluides (liquide et vapeur), donnée récemment par M. BAKHUIS ROOZEBOOM [2]), faisaient prévoir qu'il serait possible à présent de trouver quelle est l'allure de la courbe de solubilité d'un solide dans le domaine des températures critiques, une question restée pendante jusqu'ici.

Combinant notamment ces deux moyens dont nous disposons maintenant, nous arrivons à cette conséquence que l'allure de la courbe de solubilité ne peut présenter quelque particularité que dans le cas où la substance la moins volatile (B) est présente à l'état de phase solide et quand son point de fusion est plus élevé que la température critique de la substance la plus volatile (A). Cette dernière, nous l'appellerons tout simplement le dissolvant.

Pour le moment nous supposerons que les deux substances sont miscibles en toutes proportions à l'état liquide. Dans ces conditions il existe,

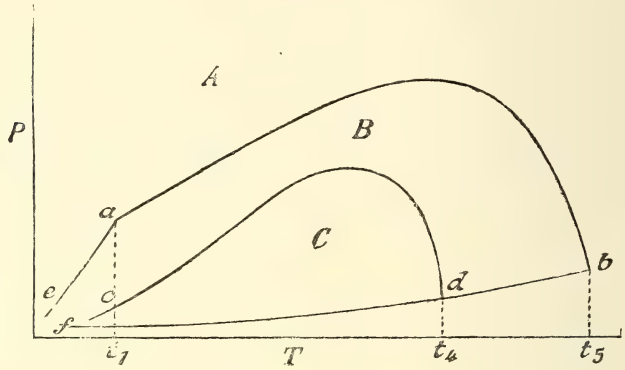
---

[1]) *Zeitschr. f. Elektr. Chem.*, 33, 663, 1903. *Versl. Koninkl. Akad.*, 26 sept 1903, p. 335; 19 déc. 1903.

[2]) Ces *Archives*, (2), 8, 92, 1903.

dans la représentation (p, t, x), une courbe continue reliant les points critiques. Or, il peut alors se présenter trois cas.

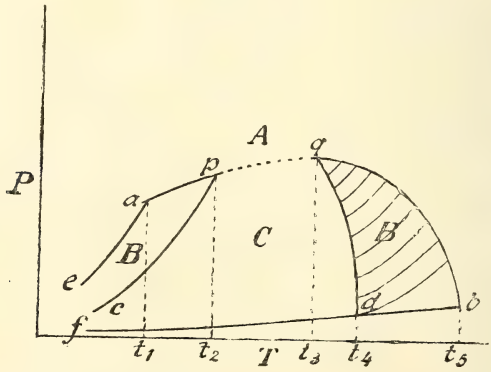
Fig. 1.



A = Gaz.
B = Solutions non-saturées.
C = Solutions sursaturées ou
B solide + vapeur.

Les figg. 1 et 2 sont des projections (p, t) de la représentation dans l'espace. Le point a est le point critique de la composante A, b celui

Fig. 2.



A = Gaz.
B = Solutions non-saturées.
C = Solutions sursaturées ou
B solide + vapeur.

de B, tandis que d est le point de fusion de B. La courbe ab est la courbe critique et cd est la courbe de pression du système des trois

phases: B solide + solution + vapeur. Enfin, ea est la courbe de tension de vapeur du liquide A et fb celle du liquide B.

Le cas de la fig. 1 se présentera chaque fois que la solubilité du solide B dans le liquide A est relativement grande. Dans ces conditions la tension de vapeur des solutions saturées est relativement faible et la courbe cd est située toute entière au-dessous de la courbe critique.

La courbe cd s'étend sans interruption jusqu'au point de fusion de B; la série des solutions saturées de B n'est pas interrompue par les phénomènes critiques des mélanges; la courbe de solubilité n'offre rien de particulier. De son côté, la courbe critique n'est pas non plus troublée dans son allure, puisque les phénomènes critiques ne s'observent que pour des solutions dont la teneur en B *n'a pas encore atteint le degré de saturation.*

Dans le second cas, fig. 2, j'ai supposé que la solubilité de B dans A est très faible, même à la température critique de A, et que par conséquent la courbe cd coupe la courbe critique à une température un peu plus haute. Il y a d'ailleurs deux points d'intersection: p et q.

Dans ces circonstances les températures et pression critiques entre a et p, ainsi que entre q et b, se rapportent à des solutions *non-saturées.* Mais en p et en q, où la courbe (p, t) des solutions saturées de B rencontre la courbe critique, il se présente cette particularité que la solution saturée a atteint sa température critique; en ces points, en effet, la tension de vapeur de la solution saturée est précisément égale à la pression critique et *la température de saturation coïncide donc avec la température critique.*

Si nous voulions raccorder les deux branches de la courbe critique par une portion s'étendant entre p et q, nous serions obligés de traverser la région des solutions et des vapeurs *sursaturées* par le solide B. Dans cette région les phénomènes critiques ne pourront donc s'observer qu'aussi longtemps que le solide B n'est pas en présence. Cette portion de la courbe critique est donc *métastabile.*

Par contre, il est impossible de prolonger entre p et q la courbe du système des trois phases, ainsi que nous le verrons tantôt.

Un troisième cas, intermédiaire entre ceux des figg. 1 et 2, se présenterait si la courbe cd touchait la courbe critique intérieurement en un point. Les points p et q coïncideraient alors. La probabilité d'une pareille éventualité est évidemment minime.

Mieux que les projections (p, t) de la représentation dans l'espace,

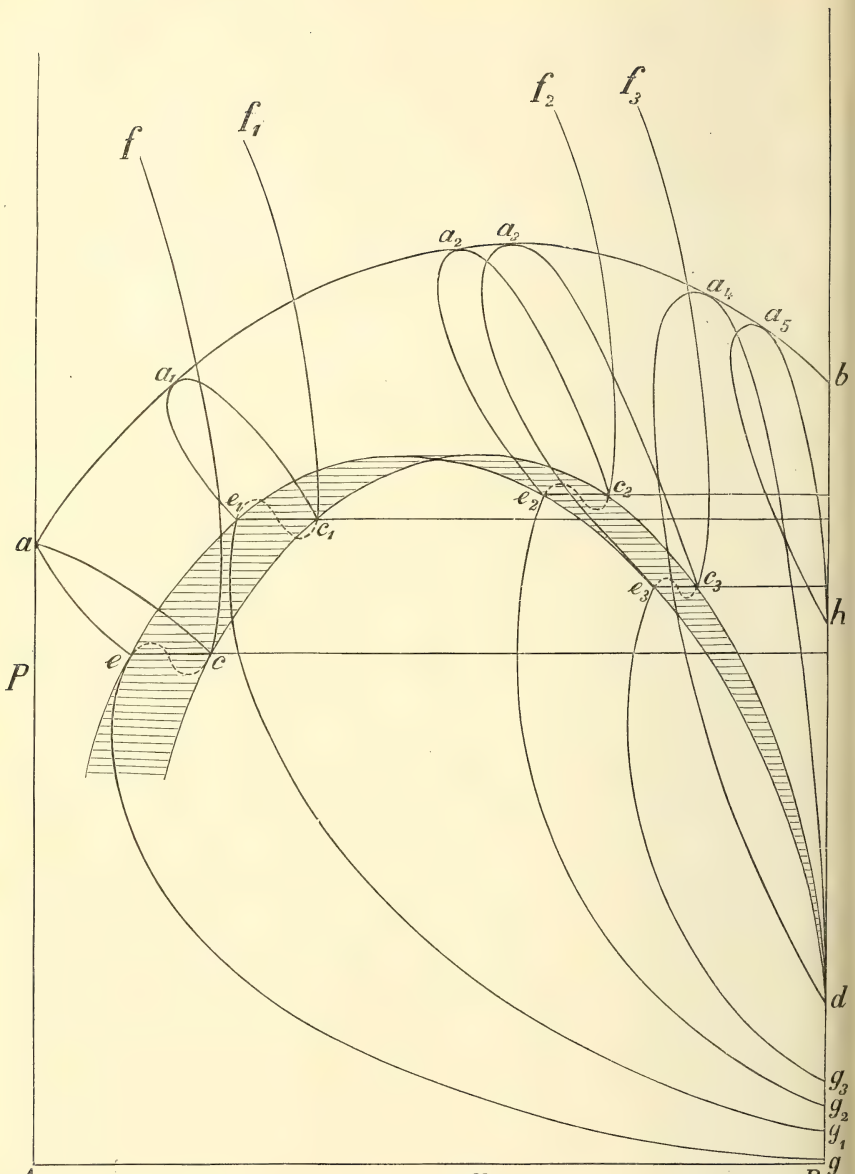


Fig. 3.

les projections (p, x) nous donnent une bonne idée des phénomènes, surtout si nous combinons les projections relatives à diverses tempé-

ratures, ainsi que M. BAKHUIS ROOZEBOOM l'a déjà indiqué [1]). La fig. 3 se rapporte au cas où la courbe des trois phases est située toute entière au-dessous de la courbe de plissement (ou critique); la fig. 4 au cas où il y a intersection des deux courbes.

Occupons-nous d'abord de la fig. 3. A la température critique t de la substance A les courbes ae et ac sont les courbes (p, x) de coexistence d'un liquide et d'une vapeur (solutions non-saturées). Les points c et e représentent respectivement la solution *saturée* et la vapeur avec laquelle elle est en équilibre. Pour la même température ge est la courbe (p, x) des *vapeurs* et cf la courbe (p, x) des *solutions* qui coexistent avec le solide B.

Pour une température un peu plus élevée la figure est un peu modifiée, parce que les courbes de vapeur et de liquide passent alors l'une dans l'autre de façon continue. En même temps les points c et e sont déplacés quelque peu vers la droite et vers le haut, parce que la solubilité de B dans A a augmenté de même que la tension de vapeur de la solution saturée. Puisque la tension de vapeur du solide B n'augmente que faiblement par élévation de température, la courbe de vapeur $g_1 e_1$ est plus longue que ge. Mais, comme la tension de vapeur de la solution saturée passe par un *maximum*, l'élévation des points c et e, par augmentation de la température, s'affaiblira de plus en plus et deviendra un abaissement à partir d'une certaine température. Il en résulte que la courbe ge commencera par s'*allonger* pour se *raccourcir* ensuite; au point de fusion d de la substance B, où c, e et g coïncident, elle disparaît.

Si nous réunissons maintenant les divers points e et c nous obtenons les courbes $cc_1c_2c_3d$ et $ee_1e_2e_3d$, dont la première se rapporte à des solutions saturées du solide B, — courbe de solubilité, — tandis que la seconde fait connaître les vapeurs en équilibre avec ces solutions saturées. La bande hachurée $ee_1e_2e_3dc_3c_2c_1c$ commence par s'élever à partir des basses températures, atteint un maximum et s'abaisse ensuite jusqu'au point d.

La courbe $aa_1a_2a_3a_4a_5d$ est le contour apparent de la représentation dans l'espace (p, x, t) par rapport au plan (p, x), — courbe M —; d'ailleurs, ainsi que l'a fait voir M. VAN DER WAALS [2]), les courbes ge et ef sont deux branches d'une même courbe continue, dont une portion, comprise entre deux tangentes verticales, n'est toutefois pas

---

[1]) *Zeitschr. f. Electroch.*, 33, 665, 1903.

[2]) Ces *Archives*, (2), 9, 158, 1904.

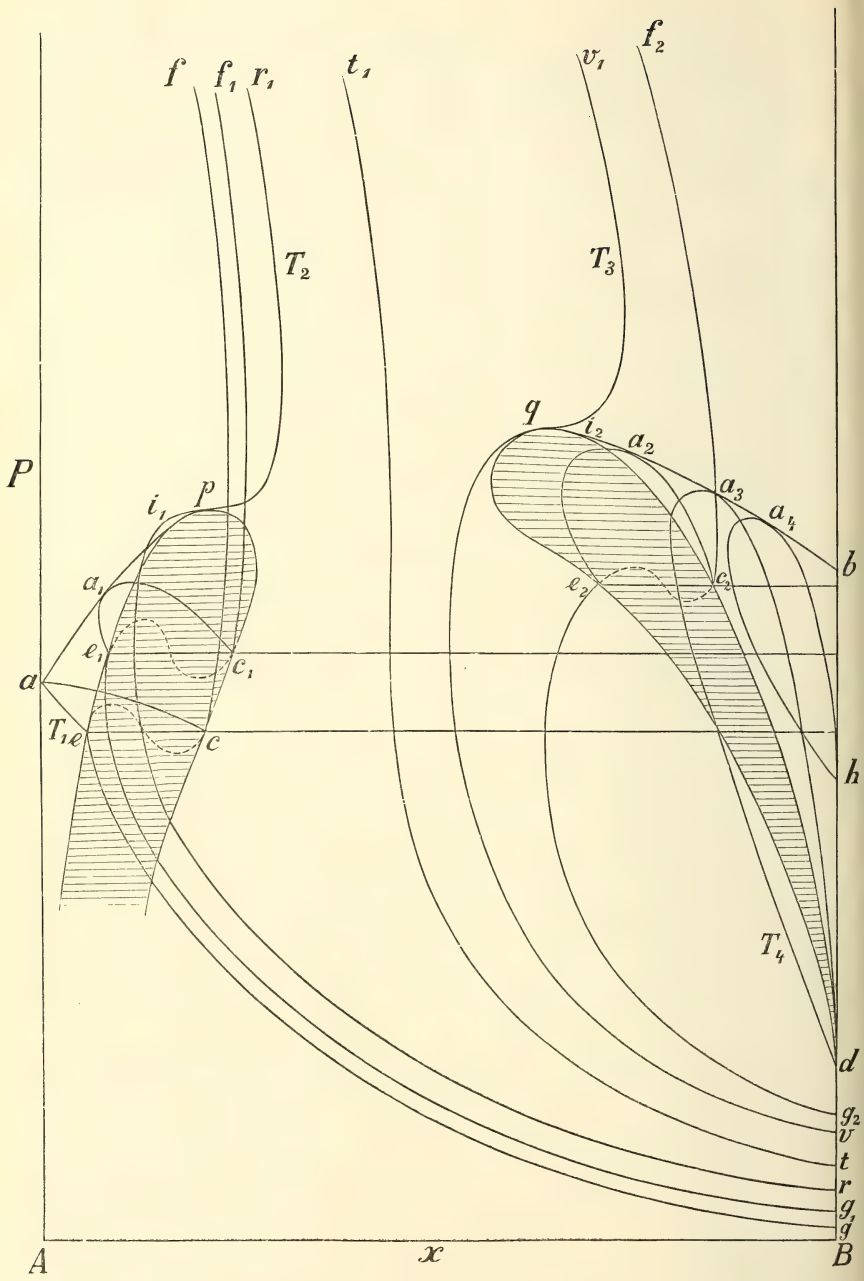

f
f₁
r₁
t₁
v₁
f₂
T₂
T₃
q
i₂
a₂
a₃
a₄
P
i₁
p
a₁
b
c₂
ℓ₂
ℓ₁
c₁
a
T₁ℓ
c
h
T₄
d
g₂
v
t
r
g₁
g
A
x
B

Fig. 4.

réalisable. La courbe entière $gecf$, nous pouvons l'appeler tout court l'*isotherme de solubilité*. Quand une de ces tangentes verticales touche la branche ge elle-même, comme c'est le cas sur la figure, on doit observer le phénomène de la *solidification rétrograde* [1]).

Conformément à la fig. 1, la courbe M est située toute entière au-dessus de la courbe de solubilité. Au-dessus de la courbe M s'étend la région gazeuse, et au-dessous de la courbe de solubilité la région de coexistence B solide + vapeur et celle des solutions sursaturées.

Ces développements suffiront maintenant pour faire comprendre la relation entre les figg. 4 et 2. A la température T_1 la solubilité de B dans A est faible; les courbes de vapeur et de liquide sont donc courtes. Au-dessus de T_1, les courbes ae et ac passent continûment l'une dans l'autre et se sont déjà rapprochées mutuellement parce que la solution saturée c_1 et la vapeur coexistante e_1 diffèrent moins l'une de l'autre: il en résulte que les lignes g_1e_1 et c_1f_1 se sont également rapprochées l'une de l'autre. A la température T_2, la première température critique de la solution saturée, la courbe de solubilité cc_1 passe continûment dans la courbe de vapeur ee_1 au point p. La courbe aa_1 (M) touche déjà cette courbe en i_1 avant que la fusion se soit opérée en p; en i_1 la courbe M devient métastabile pour redevenir stable en i_2. Au point q nous observons le même phénomène qu'en p, savoir un raccordement des courbes dc_2 et de_2. Ici le point i_2 est à la gauche de q, c. à d. que la courbe M ne devient stable qu'après la fusion en q.

Que les courbes rpr_1 et vqv_1, donnant les phases fluides coexistant avec le solide B, ont bien l'allure représentée, a été démontré par M. v. d. Waals [2]). S'il y a moyen de mener à ces courbes deux tangentes verticales, cela signifie qu'ici aussi se présente le phénomène de la *solidification rétrograde*. Dans le voisinage immédiat de p et q rien n'est modifié à ces circonstances; mais, à une distance assez grande, p. ex. à égale distance de p et q, il se peut que les deux tangentes coïncident et alors la solidification rétrograde cesse d'exister [3]). Le point d'inflexion subsiste néanmoins [4]).

---

[1]) v. d. Waals, *loc. cit.*

[2]) *loc. cit.*, p. 175.

[3]) *loc. cit.*, p. 185.

[4]) Tel sera du moins le cas si la courbe n'a, dès l'origine, qu'un seul point d'inflexion. Si elle en a deux, ce qui n'est probablement pas impossible, tous deux peuvent disparaître.

S'il est impossible d'observer, entre p et q, la coexistence solution + vapeur + B solide, il se peut que l'on parvienne à obtenir des solutions *sursaturées*, comme je l'ai dit plus haut, et à en observer les phénomènes critiques. Dans ce cas la portion pointillée de la courbe M (fig. 2) serait réalisable; cette portion est donc *métastabile*.

Pour bien comprendre les phénomènes il est nécessaire d'examiner

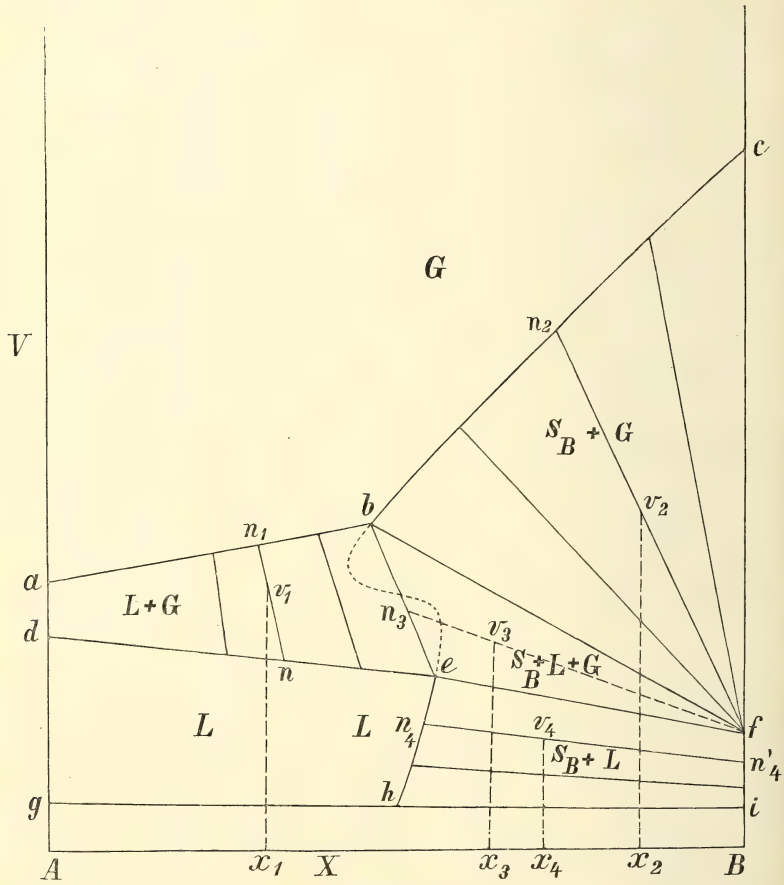


Fig. 5.

encore, pour diverses températures, les sections (v, x) de la représentation (v, x, t).

Commençons de nouveau par considérer le cas ordinaire où la courbe des trois phases est située tout entière au-dessous de la courbe de plissement. Pour une température inférieure à la température critique de A,

nous obtenons une section (v, x) telle qu'elle est représentée fig. 5. Aa est le volume moléculaire de la vapeur saturée de A, Ad celui de A liquide. Bc est le volume moléculaire de la vapeur saturée de B et Bf le volume moléculaire de B à l'état solide, ab est le volume moléculaire des vapeurs mixtes $A + B$, coexistant avec les mélanges liquides dont la ligne de donne les volumes moléculaires.

Le point e représente le volume moléculaire de la solution saturée de B et le point b le volume moléculaire de la vapeur avec laquelle cette solution est en équilibre. La région $abed$ est celle des complexes $L + G$; les *lignes nodales* tracées dans cette région réunissent les états coexistants.

La ligne BC contient les volumes moléculaires des vapeurs qui coexistent avec le solide B, tandis que le triangle bcf est le domaine des systèmes $S_B + G$. Ici les phases coexistantes sont situées sur des droites tracées de f vers la courbe bc. Quant au triangle bfe, c'est le triangle des trois phases; il contient tous les systèmes $S_B + L + G$.

La ligne eh qui sépare en deux l'espace au-dessous de def fait connaître les volumes moléculaires des liquides qui coexistent avec le solide B. Elle se dirige vers la gauche du côté des petits volumes, parce que dans les cas normaux la solubilité de B dans A diminue avec le volume.

Le quadrilatère $efhi$ est le domaine des complexes $S_B + L$; les phases coexistantes y sont reliées par quelques droites. A l'intérieur de $dehg$ n'existe *qu'une seule* phase, liquide notamment, et au-dessus de abc il n'y a que des gaz.

Les lignes cb et ch sont deux portions d'une courbe continue; la portion intermédiaire présente en général deux tangentes verticales. Il est aisé d'en donner la preuve à l'aide de la théorie de VAN DER WAALS, et cela de la même façon que M. VAN DER WAALS a prouvé l'existence de deux tangentes verticales à la courbe (p, x), relative au système solide-fluide.

Nous partons notamment de l'équation différentielle exprimant comment v varie avec x et T (*Cont.* II, p. 104). Nous représentons respectivement par x_s et v_s la composition et le volume moléculaire de la phase solide, et par x_f et v_f les mêmes éléments pour la phase fluide (liquide ou gazeuse) coexistante. L'équation en question devient:

$$(v_s - v_f)\left[\frac{\partial^2 \psi}{\partial v_f^2} dv_f + \frac{\partial^2 \psi}{\partial v_f \partial x_f} dx_f\right] + \\ + (x_s - x_f)\left[\frac{\partial^2 \psi}{\partial v_f \partial x_f} dv_f + \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_f^2} dx_f\right] + \frac{(\varepsilon_{21})_v}{T} dT = 0.$$

Si T reste constant, le dernier terme du premier membre s'annulle et nous obtenons, après une petite transformation,

$$\left[(v_s - v_f)\frac{\partial^2 \psi}{\partial v_f^2} + (x_s - x_f)\frac{\partial^2 \psi}{\partial v_f \partial x_f}\right] dv_f = -$$
$$-\left[(v_s - v_f)\frac{\partial^2 \psi}{\partial v_f \partial x_f} + (x_s - x_f)\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_f}\right] dx_f,$$

ou bien

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial v_f^2}\left[(v_s - v_f) - (x_s - x_f)\left(\frac{\partial v_f}{\partial x_f}\right)_{pT}\right] dv_f = -$$
$$-\left[(v_s - v_f)\frac{\partial^2 \psi}{\partial v_f \partial x_f} + (x_s - x_f)\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_f^2}\right] dx_f.$$

Or

$$(v_s - v_f) - (x_s - x_f)\left(\frac{\partial v_f}{\partial x_f}\right)_{pT} = v_{sf},$$

v_{sf} étant la diminution du volume moléculaire accompagnant le passage d'une quantité infiniment petite de la phase solide dans la phase fluide coexistante, la pression et la température restant les mêmes.

Par substitution nous trouvons donc:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial v_f^2} \cdot v_{sf} \cdot dv_f = -\left[(v_s - v_f)\frac{\partial^2 \psi}{\partial v_f \partial x_f} + (x_s - x_f)\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_f^2}\right] dx_f,$$

d'où

$$\frac{dv_f}{dx_f} = \frac{-\left[(v_s - v_f)\frac{\partial^2 \psi}{\partial v_f \partial x_f} + (x_s - x_f)\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_f^2}\right]}{\frac{\partial^2 \psi}{\partial v_f^2} \cdot v_{sf}}.$$

M. van der Waals a fait voir dernièrement [1]) que v_{sf} s'annulle deux fois, lorsque v_s est plus petit que v_f, de sorte que l'expression $\frac{dv_f}{dx_f}$ prend deux fois une valeur infiniment grande.

L'expression $\frac{\partial^2 \psi}{\partial v_f^2}$ peut d'ailleurs s'annuler aussi deux fois; mais cette circonstance ne conduit pas à des valeurs infiniment grandes de $\frac{dv_f}{dx_f}$ parce que, quand $\frac{\partial^2 \psi}{\partial v_f^2} = 0$, c. à d. quand nous nous trouvons aux

---

[1]) *loc. cit.*, p. 162.

points D et D' (fig. 2 de la note de M. VAN DER WAALS, p. 163), $v_{sf} = \infty$ et la dérivée $\frac{dv_f}{dx_f}$ prend une valeur finie.

Si $v_s > v_f$, un cas qui peut également se présenter, il n'y a moyen de tracer qu'une seule tangente verticale. A cette circonstance s'ajoute alors une modification dans l'allure de la partie inférieure de la courbe *cbeh*. Dans la figure précédente la ligne *eh* se dirige vers la gauche, du côté des petits volumes, mais dans le cas actuel elle doit se diriger vers la droite, ce qui revient à dire que, pour des volumes plus petits (pression plus grandes) la solubilité de B dans A est plus grande. Cette circonstance est d'ailleurs théoriquement possible pour de petits volumes, même dans le cas où v_f commence par être plus grand que v_s; mais alors le contraire a lieu pour les grands volumes, où l'allure est donc normale. Mais si $v_s > v_f$ l'allure est anormale dès l'abord.

Pour mieux faire comprendre la fig. 5, je dirai encore un mot de chaque région en particulier.

Commençons par supposer que nous avons affaire à un mélange de composition x, et dont le volume est $x_1 v_1$; nous sommes donc dans le domaine $L + G$. Menons par v_1 la ligne nodale $nv_1 n_1$; n donne alors le volume moléculaire et la concentration du liquide et n_1 les éléments correspondants de la vapeur coexistante. Le rapport des volumes des deux phases est d'ailleurs donné par la longueur des deux segments dans lesquels le point v_1 divise la ligne nodale; on a notamment $\frac{\text{liquide}}{\text{vapeur}} = \frac{n_1 v_1}{nv_1}$.

Quand la composition est x_2 et le volume $x_2 v_2$ nous nous trouvons dans la région $S_B + G$; le volume moléculaire et la concentration de la vapeur qui coexiste avec le solide B sont représentés par n_2; le rapport des deux volumes est $\frac{\text{solide}}{\text{gaz}} = \frac{n_2 v_2}{fv_2}$.

Si nous considérons une composition x_3 et un volume $x_3 v_3$, nous nous trouvons dans le triangle des trois phases. Les volumes moléculaires des trois phases sont données par les trois sommets; nous trouvons les volumes relatifs en menant par f une droite vers v_3, jusqu'à ce qu'elle coupe la ligne *be*. Nous avons alors les rapports $\frac{\text{solide}}{\text{liquide} + \text{gaz}} = \frac{n_3 v_3}{fv_3}$ et $\frac{\text{liquide}}{\text{gaz}} = \frac{bn_3}{en_3}$.

Enfin, quand nous avons une composition x_4 et un volume $x_4 v_4$,

nous sommes dans le domaine $L + S_B$; les volumes moléculaires des phases coexistantes sont représentées par n_4 et n_4', et les quantités relatives sont fournies par le rapport $\frac{\text{liquide}}{B \text{ solide}} = \frac{v_4 n_4'}{v_4 n_4}$.

Par élévation de température notre section (v, x) subit une transformation; en premier lieu les lignes ab et bc se déplacent vers le bas et les lignes de et cf vers le haut. Toutefois, le déplacement du point f est très faible par rapport aux autres. En même temps les points b et e se déplacent vers la droite, parce que nous supposons que par élévation de température la solubilité de B dans A va en augmentant.

Telles sont les modifications qui se présentent aussi longtemps que nous nous trouvons encore au-dessous de la température critique de A; si nous dépassons cette température, les lignes ba et cd passent l'une dans l'autre d'une manière continue et une élévation de température jusqu'au point de fusion de B nous fournit une série d'états représentés par la fig. 6.

Les lignes binodales bPe, avec leurs points de plissement en P, s'enveloppent les unes les autres; au-dessous du point de fusion de B elles ne s'étendent pas jusqu'au bord B, parce que ce n'est qu'à partir de ce point de fusion que les substances A et B sont miscibles en toutes proportions. Un peu au-dessus de la température critique de A les lignes nodales, reliant des vapeurs saturées à des liquides, présentent encore une forte inclinaison; mais, à mesure que la température s'élève, cette inclinaison devient plus faible, parce que la différence de concentration entre b et e diminue.

La ligne $bb_1b_2b_3$ est la courbe (v, t) des vapeurs saturées, la ligne $ee_1e_2f_3$ la courbe (v, t) des liquides saturés. La première présente un minimum, la seconde un maximum, ici du moins [1]).

Il est aisé de faire voir que dans le cas du système $AgNO^3 - H^2O$ [2]) la courbe (v, t) de la vapeur saturée doit présenter un minimum. Dans ce cas les circonstances sont très simples, d'une part parce que la vapeur est uniquement constituée par de l'eau, d'autre part parce que le maximum de pression est inférieur à $1\frac{1}{2}$ atm., ce qui fait qu'il est encore permis d'appliquer, comme approximation, la loi de MARIOTTE-GAY-LUSSAC.

---

[1]) Cela n'est peut-être pas toujours le cas.

[2]) *Verslagen Kon. Akad. v. Wet.*, Amsterdam, 28 déc. 1901, p. 350.

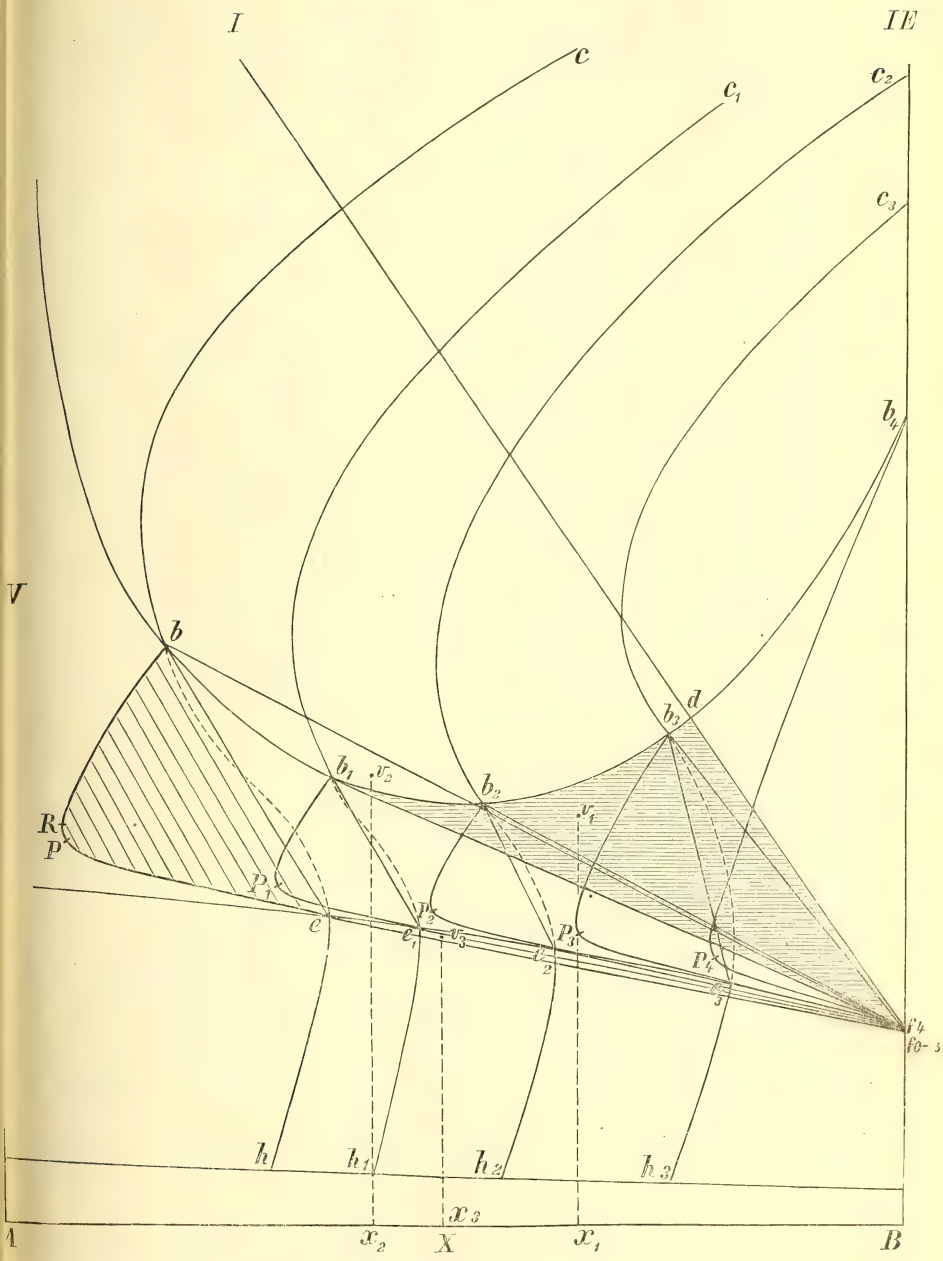

I
IE
c
c_1
c_2
c_3
b_4
V
b
d
b_3
b_1
v_2
b_2
v_1
R
P
P_1
P_2
P_3
P_4
e
e_1
v_3
v_2
v_4
f_4
f_{0-3}
h
h_1
h_2
h_3
x_3
A
x_2
X
x_1
B

Fig. 6.

Les tensions de vapeur des solutions de $AgNO^3$ ne sont pas encore exactement connues, mais cela n'a pas d'importance. Nous supposerons pour un moment que les données soient absolument exactes, et nous en déduirons la situation de la courbe (v, t) pour la vapeur.

Le résultat est le suivant:

Temp.	Tension de vapeur en mm. de merc.	Vol. mol. de la vapeur en litres.
133	760	33,35
135	800	31,82
150	960	27,49
160	1000	27,02
170	1010	27,37
185	900	31,75
191	760	38,09

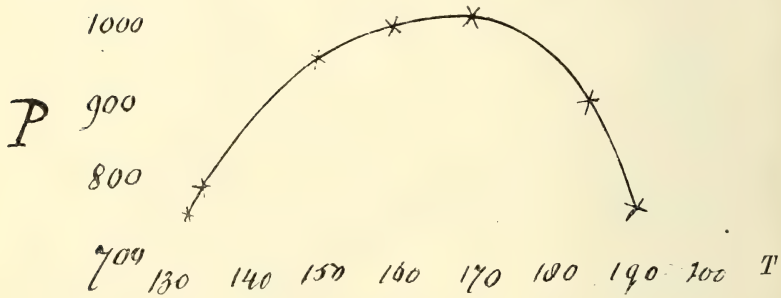


Fig. 7.

Les courbes (p, t) et (v, t) sont représentées par les figures 7 et 8. Nous voyons que le maximum de la courbe (p, t) correspond à peu près à 170°, tandis que le minimum de la courbe (v, t) tombe vers 161°. Ce maximum et ce minimum ne se rapportent donc pas à une même température. Or, il est facile de faire voir qu'il doit en être ainsi. En différentiant l'équation $pv = RT$, nous trouvons:

$$\frac{dv}{v} = \frac{dT}{T} - \frac{dp}{p}$$

ou bien

$$\frac{dv}{dT} = \frac{v}{T}\left(1 - \frac{T}{p}\frac{dp}{dT}\right).$$

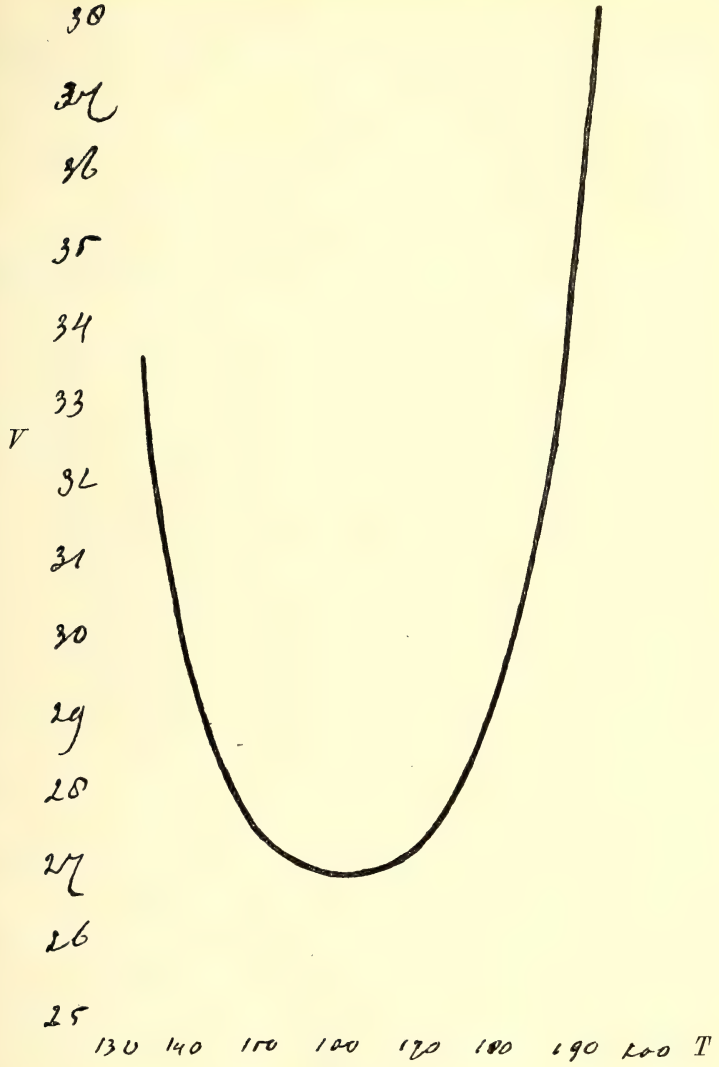


Fig. 8.

Or, au point où la courbe (v, t) passe par un minimum, on a $\frac{dv}{dT} = 0$, de sorte que:

$$1 - \frac{T}{p}\frac{dp}{dT} = 0,$$

ou bien

$$\frac{dp}{dT} = \frac{p}{T}.$$

Il résulte de là que, si $\frac{dv}{dT} = 0$, $\frac{dp}{dT}$ a une valeur positive. Au point où la courbe de tension de vapeur passe par un maximum:

$$\frac{dp}{dT} = 0 \text{ donc } \frac{dv}{dT} = \frac{v}{T};$$

c. à d. qu'à la température où la tension de vapeur atteint son maximum la courbe (v, t) s'élève.

Enfin, je désire encore montrer que la valeur de $\frac{dp}{dT}$, relative à 161°, que l'on déduit de la courbe de tension de vapeur, s'accorde bien avec la valeur théorique $\frac{p}{T}$. Entre les limites 150° et 170° on trouve que l'allure de p est bien rendue par la formule d'interpolation:

$$p = p_{150} + 5{,}5\,(t - 150) - 0{,}15\,(t - 150)^2,$$

ce qui donne, pour 161°,

$$\frac{dp}{dT} = 2{,}2$$

alors que

$$\frac{p}{T} = \frac{1000}{434} = 2{,}3.$$

Continuons maintenant l'examen de la fig. 6.

Prenons une composition x_1 avec le volume $x_1 v_1$; nous sommes alors à la température à laquelle correspond la première section (v, x), dans le triangle des trois phases bfe où coexistent S_B, L et G. A la température pour laquelle est tracée la seconde section (v, x), le point v_1 n'est plus situé dans ce triangle, mais dans le domaine $S_B + G$; le liquide a donc disparu et nous avons conservé le solide B avec sa vapeur.

A la température à laquelle se rapporte la troisième section (v, x), le point v_1 est rentré dans le triangle des trois phases, de sorte qu'il s'est reformé du liquide aux dépens de B solide + vapeur. A la température de la quatrième section (v, x), le point v_1 se trouve dans la région des solutions non-saturées avec leurs vapeurs. Enfin au point de fusion de B, v_1 est dans la région gazeuse et tout est volatilisé.

Par contre, si nous étions partis de la composition x_2 sous le volume $x_2\ v_2$, nous aurions quitté le triangle des trois phases par élévation de température et nous serions arrivés dans la région $S_B + G$, pour passer ensuite directement dans la région des gaz. Dans ce cas nous n'aurions pas observé une *rétrogradation* comme dans le cas précédent, parce que v_2 est situé au-dessus de la courbe $(v, t)\ bb_4$. On reconnaît aisément que le phénomène rétrograde s'observe pour des états situés au-dessus de la tangente menée à la courbe $(v, t)\ bb_4$ à partir d'un certain point f (entre f_0 et f_4), et au-dessous de la portion de la ligne bb_4 qui est comprise entre le point de tangence et le point d_1; ce dernier est le point d'intersection de la courbe bb_4 avec la droite qui relie f au point eutectique E [1]).

Examinons ensuite le cas où la composition est x_3 et le volume v_3; par élévation de température nous quittons alors le triangle des trois phases pour entrer dans le domaine $L + S_B$, de sorte que la vapeur disparaît. En élevant davantage la température nous passons directement dans la région des gaz, tout comme nous passions tantôt, pour $x_2\ v_2$, dans la même région en partant de $S_B + G$. Dans les autres cas il ne se présente rien de particulier; remarquons toutefois que, pour des systèmes du type de la fig. 6, le phénomène critique ne peut s'observer que chez des solutions *non-saturées*.

La fig. 9 se rapporte aux systèmes du type éther-anthraquinone. Cette figure diffère de la fig. 6 en ceci que, à partir de basses températures, les courbes (v, t) de la vapeur et du liquide saturés vont en se rapprochant de plus en plus pour se fusionner enfin au point p. Au point q le même phénomène se produit mais en sens inverse. A la gauche de p et à la droite de q nous retrouvons donc les circonstances de la fig. 6; mais aux points p et q même nous observons quelque chose de particulier, notamment ceci, que le phénomène critique peut-être observé pour une solution *saturée*.

En outre, nous avons vu à propos de la fig. 6 que la succession d'états $L + S_B + G \rightarrow S_B + G \rightarrow G$ pouvait se présenter au-dessus de la ligne bb_4. Chez la fig. 9 cette même succession peut s'observer non seulement au-dessus des lignes bp et qb_4, mais encore entre les compositions x_1 et x_2, correspondant aux points p et q, et cela pour *n'importe*

---

[1]) M. Centnerszwèr (*Zeitschr. f. Elektrochem.*, 40, 799, 1903) a attiré dernièrement l'attention sur ce phénomène rétrograde.

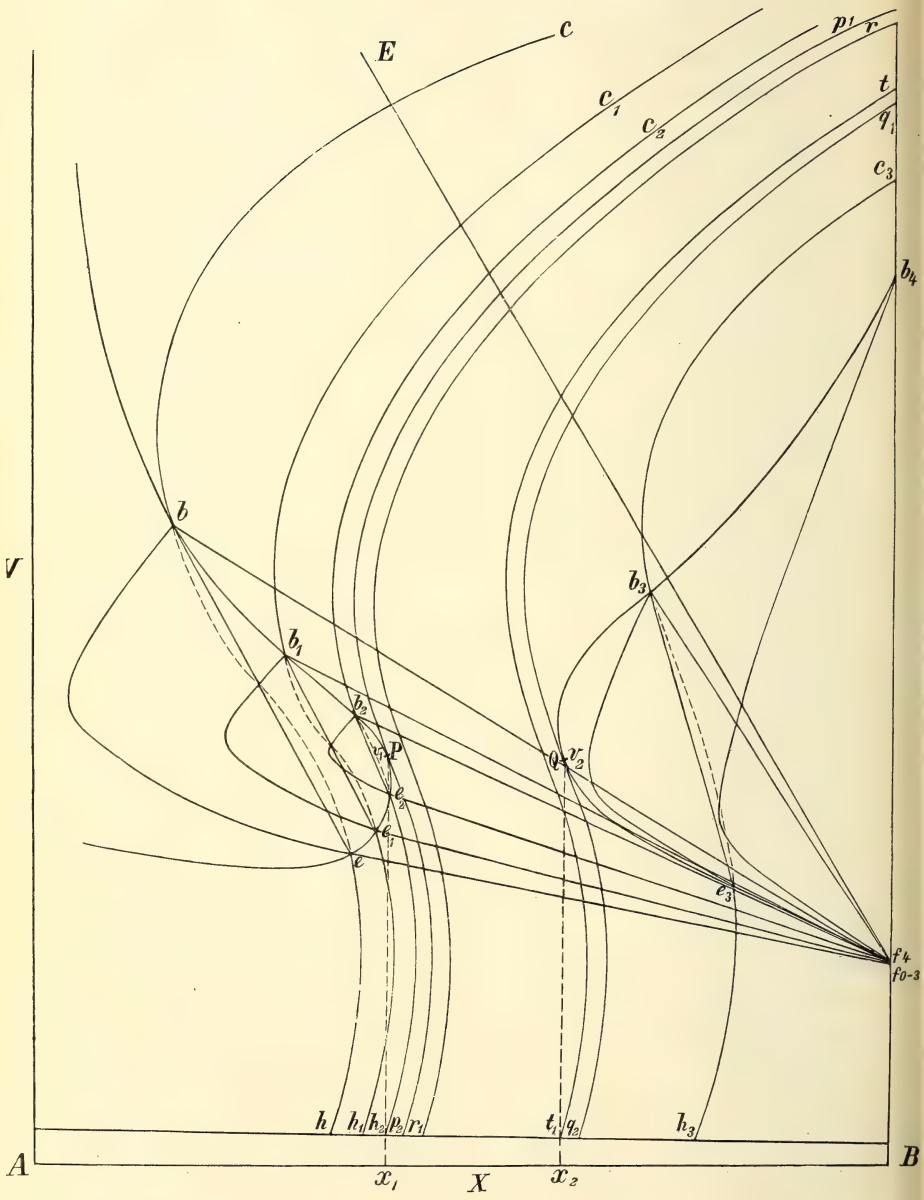

c
E
c_1
c_2
p_1
r
t
q_1
c_3
b_4
b
V
b_1
b_3
b_2
r_1
P
Q
r_2
e_2
e_1
e
e_3
f_4
f_{0-3}
h
h_1
h_2
p_2
r_1
t_1
q_2
h_3
A
B
x_1
X
x_2

Fig. 9.

quel volume, parce que entre p et q la région $S_B + G$ passe sans discontinuité dans $S_B + L$. Aussi ce phénomène l'observera-t-on beaucoup plus fréquemment chez un système du type de la fig. 9 que chez un système du type de la fig. 6.

Ici la transition régulière $L + S_B + G \rightarrow L + G \rightarrow G$ n'est donc possible que pour des états compris à l'intérieur de la courbe (v, t) $ee_1 e_2 p b_2 b_1 b$.

Le phénomène rétrograde dont il a été question à propos de la fig. 6 s'observera ici dans tous les états situés sous la branche $db_3 q$ de la deuxième ligne (v, t) et au-dessus de la tangente menée à la branche $qe_3 f_4$, à partir d'un point f situé entre f_0 et f_4. Une différence essentielle entre le cas de la fig. 6 et le cas actuel consiste en premier lieu dans cette circonstance que, pour une composition x_1 et un volume $x_1 v_1$, nous passons ici directement de la région $L + S_B + G$ dans la région des gaz, et en second lieu que, pour une composition *un peu* plus riche en B que x_2 et pour le volume $x_2\ v_2$, juste au moment où tout le solide B se volatiliserait, il se forme une solution *saturée* qui atteint sa température critique au moment même où elle se forme.

La fig. 9 fait clairement voir que, si nous partons d'une composition x_2 et d'un volume $x_2\ v_2$, ce qui nous permet d'atteindre le point q, le passage $L + S_B + G \rightarrow S_B + G$ s'opère à une température plus basse que celle qui correspond au point p, de sorte qu'il n'est jamais possible de déterminer les points p et q dans une même épreuve; il est d'ailleurs presque superflu d'en faire la remarque.

Les courbes $p_1 p p_2$, $r r_1$, $t t_1$ et $q_1 q q_2$, qui font connaître les volumes moléculaires et les compositions des phases fluides coexistant avec le solide B, présentent deux tangentes verticales, puisqu'elles sont dans le voisinage immédiat de p et q; il en résulte une solidification rétrograde.

Enfin, quelques remarques encore sur la détermination de la température de plissement ou critique. On sait que chez des mélanges binaires le phénomène critique ne peut s'observer que lorsque la quantité de vapeur est précisément égale à la quantité de liquide, au moment où l'on va quitter la région $S + G$; en d'autres termes le volume doit précisément être égal au volume de plissement (voir fig. 6). Dans ces circonstances nous passons par le point P dans la région des gaz. En général chaque concentration exige donc un volume particulier. Si le volume est plus grand ou plus petit que le volume de plissement nous n'observons pas de phénomène critique. Dans le premier cas nous

atteignons la branche gazeuse de la courbe binodale et nous observons que le liquide s'évapore totalement par augmentation lente de la température; la masse liquide diminue donc continuellement pour disparaître dans la partie inférieure du tube. Dans le second cas nous atteignons la branche liquide de la courbe binodale et le tube tout entier finit par se remplir de liquide.

Ce n'est que pour un volume égal au volume de plissement que nous observons, même quand l'élévation de température est très lente, un passage brusque de la région $L + G$ dans la région des gaz, par suite du fait que les deux phases liquide et gazeuse deviennent identiques. Cela n'empêche pas cependant que l'on puisse observer pour d'autres volumes des phénomènes qui ressemblent fort aux phénomènes critiques; mais cela doit être attribué à cette circonstance qu'avant l'établissement de l'équilibre la température s'est élevée trop vite.

Chez une substance simple la température de plissement est la plus élevée; il n'en est pas ainsi pour des mélanges binaires. La température la plus haute s'observe quand le volume est celui du point de contact critique R, c. à d. quand le volume est plus grand que le volume de plissement (voir fig. 6). Quand le volume est encore plus grand le liquide disparaît de nouveau quand la température s'abaisse, ce qui revient à dire qu'à partir du volume de plissement, vers des volumes plus grands, la température pour laquelle tout le liquide disparaît, que nous pourrions donc appeler température de condensation, passe par un maximum. Si le volume est plus petit que le volume de plissement, le tube se remplit totalement de liquide, mais alors la température à laquelle cela a lieu est toujours plus basse que la température de plissement.

Pour soumettre à l'épreuve la théorie des phénomènes que je viens d'exposer, j'ai fait des expériences en prenant comme substances A et B respectivement de l'éther et de l'anthraquinone. La température critique de l'éther est 190°, donc relativement basse, et la pression critique, $\pm$ 36 atmosphères, n'est pas non plus élevée. Il est évident que ces deux circonstances rendent les expériences beaucoup plus faciles. J'ai choisi l'anthraquinone parce que cette substance est fort peu soluble dans l'éther, que son point de fusion, 283°, est supérieur au point critique de l'éther et qu'elle est encore très stable à cette température.

Les expériences ont été faites avec des tubes à parois épaisses, longs de 5 cm., et contenant des quantités d'éther et d'anthraquinone pesées

d'avance. L'éther était exempt d'eau et d'alcool; l'anthraquinone avait été recristallisée dans l'acide acétique. Les tubes contenant l'éther et l'anthraquinone avaient été scellés pendant qu'ils plongeaient dans un bain à — 80° (CO^2 solide + alcool); ils furent pendus dans un bain d'air à fenêtres de mica. Dans ce bain d'air une installation particulière, mue par un moteur, donnait aux tubes un mouvement d'oscillation continuel. La température du bain pouvait être maintenue constante à moins de 1° près.

Pour construire la courbe de solubilité, j'ai observé la température à laquelle toute l'anthraquinone disparaissait. Pour obtenir la courbe critique, j'ai laissé la température s'abaisser ou s'élever très lentement et j'ai noté le point où il se formait une nuée, et celui où la phase liquide disparaissait. C'est la moyenne des deux températures qui servit à la représentation graphique. J'avais d'ailleurs pris une quantité de liquide telle, qu'au moment où la température critique était atteinte le tube était rempli de liquide pour la moitié à peu près.

Puisque mes expériences n'ont fait connaître que les températures de saturation et critique de mélanges de concentration déterminée, elles n'ont permis de construire qu'un diagramme (t, x), reproduit fig. 10. Cette figure n'est pas une projection (t, x), mais la projection sur le plan (t, x) de la courbe de plissement et de la courbe de solubilité.

Les courbes pointillées c_1p et qd_1d donnent la projection, sur le plan (t, x), de la courbe des vapeurs saturées. Ainsi que je l'ai déjà dit, ces courbes passent d'une manière continue dans les courbes de solubilité. Aux points de fusion de ces courbes se termine — ou commence — la courbe critique [1]).

Il en résulte un *retour* de la courbe de solubilité cp vers l'origine, comme je l'ai en effet observé.

Le point p correspond à 203°, 96 % d'éther et 4 % d'anthraquinone, et le point q à 71 % d'éther et 29 % d'anthraquinone; sa température est ± 247°.

[1]) Dans un étude qualitative subséquente, où j'ai fait usage de la pompe de CAILLETET, j'ai pu constater une régression de la courbe de vapeur qd_1d jusqu'à ± 3 % d'anthraquinone, ainsi qu'on peut le voir sur la fig. 10. Il en résulte qu'à 50° environ au-dessus de la température critique du mélange à 4 % d'anthraquinone et 96 % d'éther (point p) il ne peut pas seulement coexister deux phases (liquide + vapeur), mais il peut même exister un système de trois phases (solide + liquide + vapeur). Je compte revenir sur cet intéressant phénomène à une autre occasion.

Il m'a paru intéressant d'examiner s'il était possible d'obtenir des points de la portion métastabile de la courbe critique. Je suis effectivement parvenu à obtenir, entre les températures t_2 et t_3, une solution qui était sursaturée, ainsi que nous l'avons vu plus haut. Un tube contenant 6 % d'anthraquinone et 94 % d'éther fut chauffé au bain

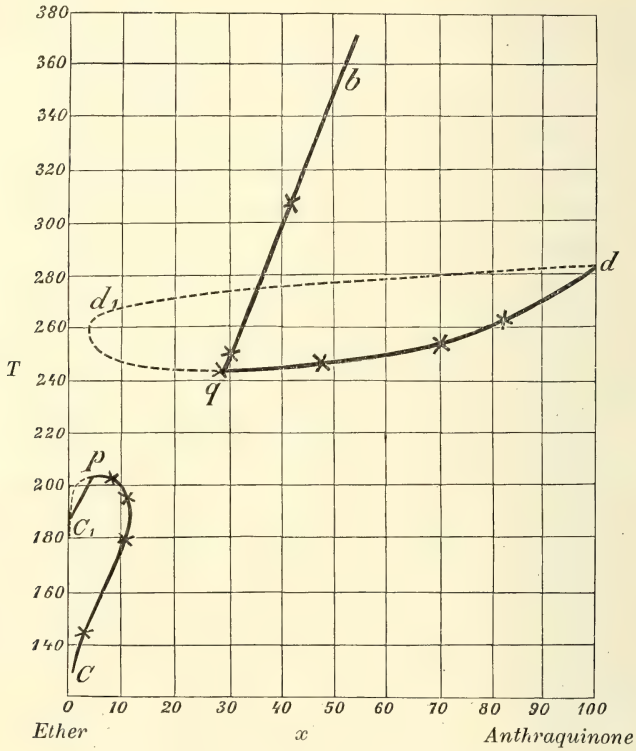


Fig. 10.

d'air. La transformation $S_B + L + G \rightarrow G + S_B$ s'opéra à 202°. En chauffant davantage il passa de plus en plus d'anthraquinone dans la vapeur et finalement tout s'était volatilisé. Quand je laissais maintenant la température s'abaisser assez rapidement, il ne se séparait pas d'anthraquinone solide, comme cela aurait du normalement avoir lieu, mais vers 211° il se formait un brouillard et il se condensait une solution sursaturée. En laissant ensuite la température s'abaisser lentement, je constatai que la solution restait sursaturée dans un intervalle de 6°. A 205° il se produisait brusquement une transformation par laquelle la

solution passait à l'état d'anthraquinone solide et de vapeur, de sorte que l'état métastabile cessait d'exister. En refroidissant encore davantage, on voyait un nouveau brouillard se former vers 202°, et pour la seconde fois un liquide prenait naissance, cette fois un état stable. Ce phénomène prouve donc qu'il peut exister des vapeurs *sursaturées par un solide*, qui reviennent à l'état stable par un détour, en passant par un autre état métastabile, notamment par une solution sursaturée.

J'ai répété d'ailleurs cette expérience avec une concentration d'anthraquinone plus grande; j'obtenais il est vrai un brouillard vers 216°, mais il se déposait de l'anthraquinone solide avant qu'il se fût formé une quantité notable de liquide. Ces deux températures ne m'ont pas permis de tracer la portion métastabile de la courbe critique parce que l'espace occupé par la vapeur dans les tubes était trop grand. Les températures observées n'étaient donc pas des températures critiques.

En poursuivant ces recherches j'ai constaté que les systèmes suivants appartiennent au type éther-anthraquinone.

Ether — HgI^2, décomposition
„ — $AgNO^3$ „
„ — KNO^3 „
„ — CdI^2 „
„ — KI „
„ — alizarine,
Ammoniaque — anthraquinone (Centnerszwer).

Au même type appartiennent d'ailleurs probablement les systèmes: alcool avec KI ou KBr ou $CaCl^2$ (Hannay et Hogarth), et $CO^2 + I^2$ (Villard).

Au cas où la courbe des trois phases est située toute entière au-dessous de la courbe de plissement appartiennent les systèmes:

Ether — anthracène,
„ — acide *p*-oxybenzoïque,
„ — bornéol,
Acétate d'éthyle — anthraquinone,
Acétone — „ .

Les résultats fournis par mes recherches me permettent d'expliquer quelques particularités d'expériences d'autres auteurs, restées obscures

jusqu'ici. D'après les expériences de MM. WALDEN et CENTNERSZWER [1]) sur la solubilité de KI dans SO_2 liquide, jusqu'à 96°, après la disparition des deux couches liquides qui coexistent entre 77°,3 et 88°, la solubilité diminue pour n'être plus, à 96°, que 0,58 mol. % KI.

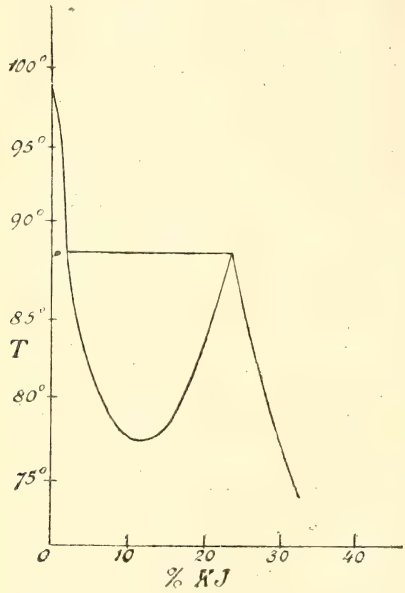


Fig. 11.

C'est là la raison pour laquelle, dans leur représentation de la courbe de solubilité au-dessous de 100°, ils font aboutir cette courbe sur l'axe des t, ainsi que je l'ai reproduit fig. 11. Il est évident que cela est en contradiction avec la théorie que je viens d'exposer, et la façon dont ils laissent s'arrêter la courbe de solubilité est certainement fautive. Selon toute probabilité, les mélanges de SO^2 et KI présentent les mêmes phénomènes que l'éther avec anthraquinone; la figure peut être quelque peu différente, le type sera néanmoins le même [2]). Aussi se peut-il fort bien qu'en poursuivant les observations à des températures plus élevées on constate une nouvelle augmentation de la solubilité, de sorte que l'allure de la courbe de solubilité, jusqu'à la première température critique de la solution saturée, serait à peu près celle représentée par la fig. 12.

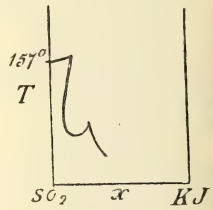


Fig. 12.

Depuis 1880 bon nombre de recherches ont appris qu'au-dessus de leur point critique les gaz dissolvent des *liquides* et des *solides* [3]). C'est ainsi que M. VILLARD, en

---

[1]) *Zeitschr. f. physik. Chem.*, 42, 456, 1903.

[2]) La même remarque s'applique aux systèmes $SO^2 + RbI$ et $SO^2 + NaI$. *Zeitschr. f. physik. Chem.*, 39, 552, 1902.

[3]) HANNAY et HOGARTH. *Proc. Roy. Soc.*, 30, 178, 1880.
VILLARD. *Journ. de Phys.*, (3), 3, 1894.
WOOD. *Phil. Mag.*, 41, 423, 1896.

comprimant à la température ordinaire (17°) de l'oxygène jusqu'à 200 atm. dans un tube contenant du brome, constata que ce liquide s'évaporait beaucoup plus que dans les conditions ordinaires. On s'en apercevait par le fait que pendant la compression la vapeur devenait de plus en plus foncée, et qu'en diminuant la pression il se déposait du brome sur les parois, sous forme de gouttelettes.

M. Bakhuis Roozeboom [1]) a déjà donné une explication de ce phénomène en faisant usage de la boucle de la courbe (p, x); le système oxygène-brome présente une pareille boucle à 17°, parce que cette température est bien au-dessus de la température critique de l'oxygène (— 111°) et aussi au-dessus du point de fusion du brome (— 7,3°).

D'après M. Hartman [2]) cette boucle de la courbe (p, x) a la forme représentée fig. 13. Il résulte de l'augmentation rapide et de la rétrogradation de la tension de vapeur qu'entre R et P la tension partielle de la vapeur de B doit être beaucoup plus grande qu'en E. Bien que la tension de vapeur doive déjà augmenter rien que par l'élévation de pression, l'influence des gaz comprimés est encore beaucoup plus grande par suite de la dissolution du gaz dans le liquide.

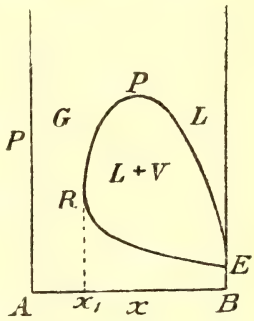


Fig. 13.

Il est évident qu'en augmentant la pression de l'oxygène on doit produire une vaporisation *totale*, puisque de la concentration x_1 à la concentration du point P nous passons, par élévation de pression, de la région $L + V$ dans la région gazeuse.

Chez les systèmes $CH^4 - C^2H^5Cl$, $CH^4 - CS^2$ et $CH^4 - C^2H^5OH$, M. Villard constata le même phénomène d'une façon plus frappante encore.

M. Villard a décrit de la façon suivante le phénomène qu'il observe avec le système éthylène-camphre:

„Si la pression est faible, il (le camphre) prend directement l'état gazeux; vers 150 atmosphères la partie non dissoute se liquéfie et augmente de volume: le liquide se dissout ensuite dans l'éthylène si on élève la pression et devient miscible avec le gaz vers 150 (?) atmosphères."

---

[1]) Die heterogenen Gleichgewichte 2, 99.

[2]) *Journ. phys. Chem.*, 5, 425, 1901.

Il résulte de cette description assez peu claire du phénomène le diagramme (p, x) suivant (fig. 14), pour le système éthylène-camphre à 17° (telle est la température à laquelle M. VILLARD a fait l'observation).

Pour une composition totale x et au-dessous de la pression p_1 tout est gazeux. A la pression p_1 nous entrons dans la région $S_B + G$; il se dépose donc du solide B. Ce dépôt augmente à mesure que la pression s'élève, jusqu'à ce que l'on ait atteint la pression p_2, à laquelle $S_B + G$ se transforme partiellement en liquide; nous avons alors en présence: du solide B (f), un liquide saturé (c) et sa vapeur coexistante (e). Sous une pression plus haute encore nous pénétrons dans le domaine $L + G$ et le solide a disparu. Si nous élevons davantage la pression, le liquide commence par augmenter et diminue ensuite jusqu'à ce que nous entrons dans le domaine gazeux, à la pression p_3; à ce moment tout le liquide s'est évaporé et a disparu au fond du tube.

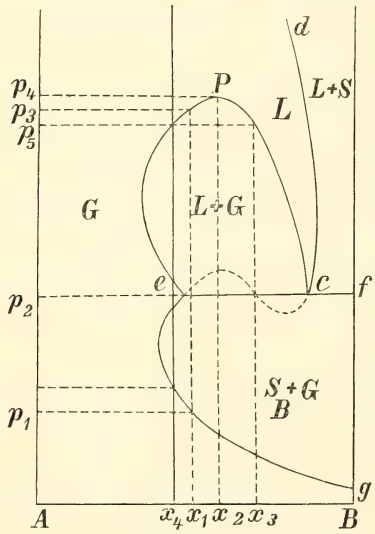


Fig. 14.

Si nous étions partis de la composition totale x_2, nous aurions atteint le point de plissement ou critique P, c. à d. que sous la pression p_4, à un moment où il y aurait eu autant de liquide que de vapeur, nous aurions constaté un passage brusque de la région $L + G$ dans la region gazeuse. Pour une composition totale x_3 nous aurions observé, en parcourant le domaine $L + G$, un accroissement continuel du liquide, et nous serions entrés dans le domaine liquide avec une pression p_5, à un moment où le tube aurait été complètement rempli de liquide. Puisque à la température considérée les régions liquide et gaz passent l'une dans l'autre sans discontinuité, nous pourrions tout aussi bien parler de gaz que de liquide, ou mieux encore de fluide suivant l'exemple de M. VAN DER WAALS.

Même chez des *corps solides*, M. VILLARD a pu constater une augmentation de la tension partielle. Dans l'oxygène à la pression de ± 100 atm. la tension partielle de l'iode était notablement augmentée; avec

l'hydrogène cette augmentation ne devenait sensible que sous 200 à 300 atm. Sous 300 atm. environ le méthane dissout en quantités notables le camphre et la paraffine, au point que, lorsque la pression diminue, ces substances dissoutes cristallisent nettement sur les parois du tube.

L'éthylène à 300 atm. dissout assez bien d'iode qui se précipite à l'état de cristaux quand la pression s'abaisse. La paraffine se dissout fort bien dans l'éthylène et de grandes quantités même se volatilisent complètement sous une pression de 150 atm. L'acide stéarique aussi se dissout aisément dans l'éthylène, mais moins cependant que la paraffine.

La volatilisation d'une substance solide par un gaz au-dessus de son état critique, *sans qu'il se soit formé intermédiairement une phase liquide*, voilà un phénomène qui n'a pas encore été expliqué jusqu'ici; cela provient de ce qu'on ne se doutait pas de l'existence de systèmes se conduisant comme l'éther et anthraquinone. Ce système nous apprend en effet que si nous partons d'un mélange de A et B en n'importe quelle proportion, entre les températures T_2 et T_3, une augmentation de pression ne produit *jamais* de liquéfaction. Dans cet intervalle de température le diagramme (p, x) est donc très simple et ne donne que les phases fluides pouvant coexister avec le solide B. Si dans ce domaine, à une température déterminée et constante, la vaporisation du solide B augmente avec la pression, cela prouve que la courbe d'équilibre fluide-solide doit présenter une allure comme

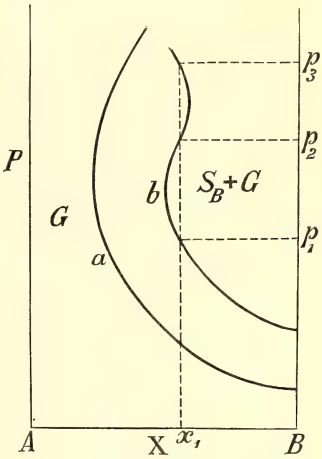


Fig. 15.

celle de la courbe de tension de vapeur eP (fig. 14), c. à d. doit rétrograder comme la courbe a de la fig. 15. M. van der Waals a fait voir toutefois que la ligne (p, x) en question doit avoir, dans le voisinage de p et q, la forme de la courbe b (fig. 15), d'où résulte une augmentation du degré d'évaporation du solide B avec la pression. L'ensemble des phénomènes est donc ceci: Considérons une composition x; au-dessous de la pression p_1, tout est gazeux ou plutôt à l'état fluide; à la pression p_1 nous entrons dans la région $S_B + G$ et il se dépose le solide B. Si la pression augmente davantage, le dépôt du solide B est d'abord plus fort, mais, à partir du point où la courbe a revient vers la droite, le

solide B se volatilise de nouveau jusqu'à ce que tout soit évaporé sous la pression p_2 [1]). La forme particulière de la ligne b rend possible un nouveau dépôt de B sous une pression p_3; le premier dépôt du solide B sera donc suivi d'un second.

Nous avons vu que la solidification rétrograde peut se présenter même dans le cas ordinaire (fig. 3), c. à d. quand la ligne des trois phases est tout entière située au-dessous de la courbe de plissement. Si les systèmes observés par M. VILLARD appartenaient au type ordinaire on devrait, conformément à la fig. 14, partant de la composition x_4, voir se reformer du liquide sous haute pression, après la vaporisation totale du solide. Comme M. VILLARD ne paraît pas avoir observé un pareil phénomène, il est probable que les systèmes qu'il a étudiés appartiennent au type éther-anthraquinone.

Amsterdam, Laboratoire de Chimie inorganique de l'Université, décembre 1903.

---

[1]) En poursuivant cette étude, j'ai constaté que le phénomène de la *solidification rétrograde* s'observe très nettement chez le système éther-anthraquinone.

Troisième Livraison.

W. H. Julius. Sur l'explication, par la dispersion anomale de la lumière, de la periodicité des phénomènes solaires et de la périodicité correspondante dans les variations des éléments météorologiques et magnétiques de la terre..... Page 211

A. Smits. Sur l'allure de la courbe de solubilité dans le voisinage de la température critique de mélanges binaires..... „ 251

CONDITIONS DE L'ABONNEMENT.

Les **Archives Néerlandaises des sciences exactes et naturelles** paraissent à des époques indéterminées, en livraisons de 6 à 12 feuilles d'impression, avec un nombre illimité de planches coloriées et noires.

Trente feuilles forment un volume.

Avec la dernière livraison de chaque volume les souscripteurs reçoivent gratis une table des matières, un titre général et une couverture.

Les abonnements engagent à un volume seulement. Les livraisons ne se vendent pas séparément.

Le prix du volume, avec les planches, est fixé à *fl.* 6.—.

On souscrit chez l'éditeur et chez tous les libraires des Pays-Bas et de l'étranger.

Un certain nombre de collections de la première Série (Tomes I à XXX, années 1866—1896) sont mises à la disposition des Savants, Bibliothèques ou Etablissements publics au prix de 120 florins (250 francs, 200 Reichsmark). S'adresser directement au Secrétaire de la Société hollandaise des Sciences à Harlem.

HARLEM — IMPRIMERIE DE JOH. ENSCHEDÉ ET FILS.

Série II, Tome IX. 4e et 5e Livraisons.

FROM
PHILOSOPHICAL SOCIETY
--OF--
WASHINGTON.

ARCHIVES NÉERLANDAISES

DES

SCIENCES EXACTES ET NATURELLES

PUBLIÉES PAR

LA SOCIÉTÉ HOLLANDAISE DES SCIENCES À HARLEM,

SMITHSONIAN INSTITUTION
JUL 2 1926
NATIONAL MUSEUM

ET RÉDIGÉES PAR

J. BOSSCHA,
SECRÉTAIRE,

avec la collaboration des Membres de la Société.

LA HAYE
MARTINUS NIJHOFF.
1904.

TENSIONS DE VAPEUR DE MÉLANGES TERNAIRES,

PAR

F. A. H. SCHREINEMAKERS.

DEUXIÈME EXEMPLE EXPÉRIMENTAL: BENZÈNE, TÉTRACHLORURE DE CARBONE ET ALCOOL ÉTHYLIQUE.

Introduction.

Dans un mémoire antérieur [1]) j'ai décrit les tensions de vapeur du système ternaire: eau, acétone et phénol. Dans le système binaire: eau-phénol, on observe un maximum de tension de vapeur; par contre, dans les deux autres, eau-acétone et phénol-acétone, il n'y a ni maximum ni minimum.

Le système ternaire dont je vais m'occuper maintenant présente des maxima de tension de vapeur dans deux des systèmes binaires, savoir: alcool éthylique-tétrachlorure de carbone et alcool éthylique-benzène, tandis que dans le système benzène-tétrachlorure de carbone on n'observe ni maximum ni minimum. Ce système ternaire se distingue d'ailleurs du précédent par cette particularité que tous les mélanges restent homogènes, tandis que dans le précédent une séparation en deux couches liquides était possible.

Pour obtenir un alcool absolument privé d'eau, je l'ai fait bouillir comme d'ordinaire avec de la chaux vive et je l'ai fait passer sur du sodium métallique pendant la distillation. Le benzène fut également distillé à diverses reprises et conduit sur du sodium métallique, tandis que les vapeurs du tétrachlorure de carbone passèrent sur du pentoxyde de phosphore pour abandonner leur humidité. Les divers mélanges binaires et ternaires, dont j'ai déterminé la tension de vapeur,

---

[1]) Ces *Archives*, (2), 8, 1, 1903.

je les ai composés en réunissant des quantités pesées des trois composantes, de sorte que leur composition était connue.

J'ai déterminé les tensions de vapeur de la même manière que pour le système précédent, notamment par la méthode dynamique; c. à d. que j'ai déterminé les températures d'ébullition des mélanges sous diverses pressions.

Cette méthode n'est toutefois pas très précise; on peut même y faire des erreurs de 2 à 3 mm. sur la pression, correspondant à 0,2—0,3° sur la température [1]). La méthode statique, appliquée avec toutes les précautions nécessaires, est beaucoup plus précise et donne des résultats tout à fait satisfaisants, comme M. Kohnstamm l'a d'ailleurs fait voir (*loc. cit.*).

Mais, comme j'avais à déterminer les tensions de vapeur d'une centaine de mélanges, à diverses températures, pour déterminer l'allure des courbes de condensation et de vaporisation dans ce système, j'ai préféré recourir de nouveau à la méthode dynamique. Il se peut que la précision avec laquelle a été déterminée l'allure de quelques-unes des courbes laisse quelque peu à désirer, mais l'ensemble des phénomènes n'est modifié par là en aucune façon.

Les tensions de vapeur des mélanges binaires.

Avant de considérer les tensions de vapeur des mélanges ternaires, nous avons d'abord à nous occuper de celles des trois mélanges binaires possibles.

Commençons par le mélange alcool éthylique-tétrachlorure de carbone. J'en ai déterminé les tensions de vapeur, à diverses températures, pour des mélanges qui contiennent successivement 2,57, 7,02, 15,75, 23,31, 28,32, 41,75, 51,14, 56,13, 60,94, 72,87, 79,98 et 89,77 % d'alcool. Les tensions de vapeur sont exprimées en mm. de mercure, la température en degrés centigrades.

---

[1]) Voir à ce propos P. A. Kohnstamm, Dissertation, Amsterdam, 1901.

Tableau 1.

Tensions de vapeur des mélanges binaires: $CCl^4 + C^2H^5OH$.

0 % C^2H^5OH ou 100 % CCl^4.

T	33,1	38,5	44,2	49,0	53,95	58,3	62,2	66,3	69,95	73,7	76,2
P	160,5	200	250	300	360	420	480	550	620	700	756

0 % C^2H^5OH ou 100 % CCl^4.

T	33,0	38,6	44,3	49,1	54,0	58,3	62,25	66,25	66,95	73,7	76,55
P	158	200,5	250	300	360	420	480	550	620	700,5	764,5

2,57 % C^2H^5OH.

T	29,1	34,65	38,5	42,0	45,75	50,4	54,35	57,35	60,9	64,45	66,4
P	172	220	260	300	350	420	490	550	62,05	701	750,5

7,02 % C^2H^5OH.

T	28,4	33,3	37,15	41,4	45,1	49,6	53,5	56,4	59,6	63,0	65,5
P	168,5	210	250	300	350	420,5	490	550	620	700	765,5

15,75 % C^2H^5OH.

T	26,8	32,1	36,7	41,3	45,3	49,5	53,25	56,2	59,25	62,65	65,15
P	156	200	245	300	354	421	490	550	620	700	766

23,31 % C^2H^5OH.

T	30,1	34,5	38,2	42,35	45,9	49,0	51,8	54,4	56,7	59,3	62,6	64,7
P	180	220	260	310	360	410	460	510	560	620	700	755,5

28,32 % C^2H^5OH.

T	29,15	33,8	37,7	41,9	45,5	48,7	51,6	54,2	57,0	59,6	63,0	65,3
P	169	210	250	300	350	400	450	500	560	620	700	763

41,75 % C^2H^5OH.

T	29,2	34,1	39,0	43,15	47,35	51,05	54,8	57,7	60,9	64,1	66,4
P	160	200	250	300	360	420	490	550	620	700	762,5

51,14 % C^2H^5OH.

T	29,8	35,55	40,45	44,9	48,8	52,4	55,6	58,95	62,3	65,1	67,0
P	153	200	250	305	360,5	420	480	550	620	690	742

56,13 % C^2H^5OH.

T	33,85	40,0	44,5	48,1	51,4	54,2	56,85	59,85	62,9	65,6	68,3
P	179	237,5	290	340	390	440	490	550	620	690	764,5

60,94 % C^2H^5OH.

T	31,6	37,3	42,1	46,2	50,4	54,0	57,15	60,75	63,7	66,9	69,6
P	153	200	250	300	360	420	479	550	620	700	776

72,87 % C^2H^5OH.

T	33,35	38,9	43,9	48,8	52,95	56,5	59,45	63,3	66,3	69,0	70,8
P	145,5	190	240	300	360	420	476,5	550	620	690	739

79,98 % C^2H^5OH.

T	34,95	40,8	45,75	50,6	55,05	58,7	62,1	64,9	68,0	70,7	73,1
P	143	190	240	300	366	430	490	550,5	624	694	763,5

89,77 % C^2H^5OH.

T	34,4	39,0	44,8	49,4	54,0	57,9	61,6	64,65	67,85	70,7	73,2	75,95
P	119	151	201	250	310	371	430	490	560	630	700	777

100 % C^2H^5OH.

T	34,5	41,7	47,9	52,4	56,4	62,7	67,7	68,0	72,0	75,4	75,9	77,6	78,1
P	100,3	149,9	201	250,6	298,2	400,2	501,6	503,7	601,4	700,8	703,9	747,8	760

La tension de vapeur du tétrachlorure de carbone pur a été communiquée sous 0 % d'alcool ou 100 % de tétrachlorure. On voit que j'ai déterminé deux fois cette tension de vapeur, et que les écarts entre les deux séries de mesures ne dépassent pas 0,1°. La tension de vapeur du tétrachlorure de carbone a également été déterminée par M. Sydney Young [1]); quand on compare ses données avec les miennes, au moyen d'une représentation graphique, on constate que la courbe de M. Young est située un peu au-dessous de la mienne.

La tension de la vapeur d'alcool, donnée dans le tableau 1 sous 100 % d'alcool, n'a pas été observée, mais a été empruntée aux déterminations de M. G. W. A. Kahlbaum. Toutes les températures et tensions de vapeur ont servi à une représentation graphique; les courbes ainsi obtenues ont fourni, par interpolation, les tensions de vapeur des mélanges aux quatre températures suivantes: 34,8, 50, 60 et 66°.

Le tableau 2 donne les valeurs ainsi trouvées.

Tableau 2.

Système binaire: $CCl^4 + C^2H^5OH$.

% Alcool	34,8°	50°	60°	66°
0	173	312	446	544
2,57	221	413	601	741
7,02	225	428	630	780
15,75	226	430	637	788
23,31	223	427	637	789
28,32	220	421	630	782
41,75	206	403	600	752
51,14	193	381	571	716
56,13	187	369	554	700
60,94	179	355	534	677
72,87	156	317	487	614
79,98	142	292	453	576
89,77	122	257	404	520
100	103	223	354	462

[1]) *Journ. Chem. Soc.*, 59, 912.

Considérons d'abord les tensions de vapeur à 34,8°. A cette température la tension de vapeur du tétrachlorure pur (0 % d'alcool au tableau) est de 173 mm. Quand on ajoute de l'alcool au point d'en faire un mélange à 2,57 %, la tension s'élève jusqu'à 221 mm., et, pour une teneur en alcool de 15,75 %, la tension atteint même 226 mm. Quand on y ajoute encore plus d'alcool la tension s'abaisse jusqu'à 103 mm., la tension de l'alcool pur. La courbe de tension à 34,8° présente donc un maximum de tension, pour une teneur en alcool comprise entre 7,02 et 15,75 %. Le tableau 2 fait voir d'ailleurs que les courbes relatives à 50, 60 et 66° présentent également un maximum.

La fig. 1 donne une représentation schématique des courbes fournies par le tableau 2. Sur l'axe horizontal j'ai porté les concentrations, sur l'axe vertical les pressions; le point *A* indique de l'alcool pur, le point *T* du tétrachlorure de carbone pur. On voit que chaque courbe de vaporisation présente un maximum; à 34,8° ce maximum est de ± 227 mm. et correspond à une concentration d'environ 10 % d'alcool; à 50° le maximum de tension atteint ± 430 mm. pour ± 12 % d'alcool; à 60° la tension maxima, de ± 637 mm., correspond à 16 % d'alcool à peu près, et à 66° ces valeurs sont devenues ± 789 mm. et ± 20 %.

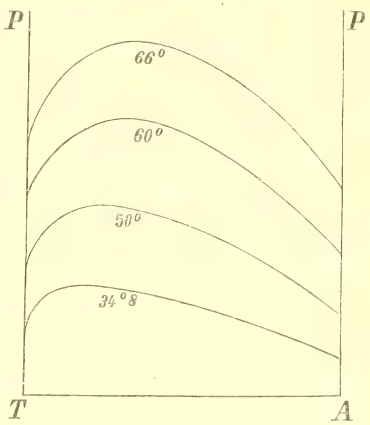


Fig. 1.

On voit que par élévation de température le maximum de tension se déplace vers des teneurs en alcool plus élevées, ainsi que le montre d'ailleurs la fig. 1 au premier coup d'oeil.

Si l'on soumet donc à une distillation isothermique, p. ex. à 50°, un mélange binaire d'alcool éthylique et de tétrachlorure de carbone, le liquide ne changera pas de composition s'il contient 12 % d'alcool, et il passera tout entier à l'état de vapeur sous 430 mm. de pression; un pareil mélange se comportera donc comme une substance simple.

Mais, si le liquide contient plus de 12 % d'alcool, le résidu de la distillation prendra une teneur en alcool de plus en plus forte; et si l'on part d'un mélange avec moins de 12 % d'alcool, le résidu deviendra de plus en plus riche en tétrachlorure de carbone.

Si l'on soumet à la distillation un mélange de 12 % d'alcool, mais à une autre température que celle (50°) où il se comporte comme une substance simple, il se conduira évidemment d'autre manière, et le distillat ne sera plus identique avec le résidu. A des températures plus basses le résidu est plus riche en alcool, à des températures plus élevées il contient une plus forte proportion de tétrachlorure.

Le tableau 1 nous permet également de tracer les courbes d'ébullition sous pression constante. Le tableau 3 contient les points d'ébullition des divers mélanges sous des pressions de 200, 380 et 760 mm.

Tableau 3.

Système binaire: $CCl^4 + C^2H^5OH$.

% Alcool	200 mm.	380 mm.	760 mm.
0	38,5°	55,4°	76,4°
2,57	32,5	47,8	66,8
7,02	32,1	47,1	65,2
15,75	32,1	47,0	64,9
23,31	32,3	47,2	64,9
28,32	32,7	47,5	65,2
41,75	34,1	48,6	66,3
51,14	35,55	49,9	67,6
56,13	36,2	50,7	68,1
60,94	37,3	51,6	69,1
72,87	40,0	54,1	71,5
79,98	41,9	55,8	72,9
89,77	44,7	58,5	75,4
100	47,8	61,5	78,1

Si nous considérons les points d'ébullition des différents mélanges sous une pression de 200 mm., nous constatons une température d'ébullition minima de ± 32,0° pour un mélange contenant à peu près 10 % d'alcool. Quand la pression est de 380 mm., le liquide qui bout à la température la plus basse a un point d'ébullition de ± 46,9° et une teneur en alcool de ± 12 %; et sous la pression atmosphérique c'est un liquide contenant environ 16 % d'alcool qui présente un minimum de température d'ébullition: ± 64,9°.

On voit ainsi que par l'addition d'alcool éthylique la température d'ébullition du tétrachlorure de carbone est abaissée; de même le tétrachlorure de carbone abaisse le point d'ébullition de l'alcool. Au moyen du tableau 3 on peut dessiner les courbes des points d'ébullition pour des pressions de 200, 380 et 760 mm.; ces courbes tournent évidem-

ment leur convexité vers le bas, puisqu'elles présentent un minimum. M. Haywood [1]) avait déjà déterminé une courbe de points d'ébullition de ce système pour des pressions variant de 769 à 767 mm.; il a également constaté que la courbe était convexe vers le bas et présentait un minimum.

Considérons maintenant le deuxième système binaire, faisant partie du système ternaire que nous considérons, savoir le système alcool éthylique-benzène. J'ai de nouveau déterminé, à diverses températures, les tensions de vapeur de mélanges contenant respectivement 2,07, 3,85, 9,47, 17,38, 25,64, 32,15, 50,14, 64,91, 79,88 et 93,28 % d'alcool. Ces déterminations sont contenues dans le tableau 4.

Tableau 4.

Tensions de vapeur de mélanges binaires: $C^6H^6 + C^2H^5OH$.

0% C^2H^5OH.

T	26,3	35,4	42,5	47,8	52,9	60,9	67,3	73,0	77,7	79,2	80,3
P	100	150,2	202,1	249,6	301,4	401	500,5	601,5	700,7	731,1	760,0

2,07% C^2H^5OH.

T	29,7	35,4	41,2	46,1	50,3	54,8	58,7	62,9	66,1	69,15	71,9	74,6
P	141	180	230	280	330	390	450	520	580	640	700	766

3,85% C^2H^5OH.

T	30,0	35,4	39,7	44,5	48,7	53,0	57,0	60,9	64,0	67,0	69,6	72,7
P	149	190	229	279,5	330	390	452	520	580	640	700	774

9,47% C^2H^5OH.

T	27,5	33,0	37,4	42,4	46,1	50,55	54,85	58,6	61,7	64,4	66,9	69,9
P	139	180	219	271	317	380	449,5	520	580	640	700	776,5

17,38% C^2H^5OH.

T	31,3	37,2	42,0	45,95	50,1	54,25	57,9	60,85	63,9	65,9	68,6
P	167	218	270	320	380	450	520	580	650	700	769

25,64% C^2H^5OH.

T	28,8	32,8	37,1	41,4	45,4	49,7	54,45	58,7	62,0	64,85	68,2
P	149	180	219	265	314,5	377	458	541	613	683	770,5

32,15% C^2H^5OH.

T	31,2	35,2	39,2	43,5	46,3	50,8	54,05	57,6	60,6	63,1	65,4	67,5
P	166	200	240	290	327	393,5	450	520	580	640	697	753

---

[1]) *Journ. Phys. Chem.*, 3, 19.

50,14% C^2H^5OH.

T	29,4	35,3	39,0	43,4	46,9	51,2	54,6	58,2	61,2	63,7	66,1	68,0
P	147	194	230	280	325	390	450	520	580	640	700	761

64,91% C^2H^5OH.

T	29,5	33,3	37,9	42,25	46,7	50,95	55,6	59,1	62,0	64,7	67,3	69,6
P	139	166	206	251	306	366	445	511	573	638	704	769

79,88% C^2H^5OH.

T	33,0	38,2	42,5	46,8	50,7	54,8	57,9	61,3	64,0	67,1	69,3	71,4
P	142	182	223	271	323	385	440	503	562	635	690,5	749

93,28% C^2H^5OH.

T	32,3	37,2	42,3	47,35	51,75	56,5	61,2	64,2	67,0	69,4	71,4	73,55	75,2
P	108	138	178	227	279	346	424	482	541	596,5	651	707	755

Sous 0 % d'alcool on trouve la tension de vapeur du benzène pur, dont j'ai emprunté les valeurs au travail de M. G. W. A. Kahlbaum. Je n'ai pas reproduit ici la tension de vapeur de l'alcool éthylique pur, puisque je l'ai déjà donnée dans le tableau 1 sous 100 % d'alcool. Le tableau 4 permet de nouveau de trouver les tensions de vapeur des mélanges à diverses températures; le tableau 5 contient ces tensions pour 34,8, 50, 60 et 66°.

Tableau 5.

Système binaire: $C^2H^5OH + C^6H^6$.

% Alcool	34,8°	50°	60°	66°
0	147	271	389	477
2,07	174	326	471	568
3,85	185	347	503	620
9,47	195	371	545	677
17,38	198	379	562	702
25,64	198	382	570	711
32,15	197	380	569	711
50,14	190	371	557	697
64,91	178	351	530	671
79,88	155	311	479	609
93,28	122	257	403	520
100	103	223	354	462

D'après ces déterminations, la tension de vapeur de l'alcool s'élève par l'addition de benzène, et de même la tension de vapeur du benzène s'élève par l'addition d'alcool.

Les courbes de tension de vapeur de ce système présentent donc un maximum, de sorte que leur allure est analogue à celle des courbes du

système précédent: alcool éthylique-tétrachlorure de carbone. La fig. 1 peut dès lors servir également de représentation schématique pour ces courbes.

Pour ce qui regarde les tensions maxima et les compositions correspondantes des liquides de ce deuxième système binaire, on déduit des courbes de tension de vapeur qu'aux températures 34,8, 50, 60 et 66° les tensions maxima sont respectivement 198, 382, 570 et 712 mm., et que les liquides correspondants contiennent ± 20, ± 26, ± 28 et ± 30 % d'alcool. Les liquides dont telles sont les compositions aux températures et sous les pressions correspondantes ne changent pas par la distillation.

Le tableau 4 permet aussi de tracer les courbes des points d'ébullition sous pression constante. Le tableau 6 donne ces points d'ébullition pour les divers mélanges sous des pressions de 200, 380 et 760 mm.

Tableau 6.

Système binaire: $C^2H^5OH + C^6H^6$.

% Alcool	200 mm	380 mm	760 mm
0	42,2	59,3	80,3
2,07	38,0	54,1	74,3
3,85	36,5	52,4	72,0
9,47	35,3	50,55	69,2
17,38	35,1	50,1	68,2
25,64	35,0	49,9	67,8
32,15	35,2	50,0	67,7
50,14	36,0	50,5	68,3
64,91	37,3	51,8	69,3
79,88	40,2	54,5	71,8
93,28	44,6	58,7	75,4
100	47,8	61,5	78,1

Dans ce système, M. E. F. Thayer [1]) a déjà déterminé une courbe de points d'ébullition, notamment pour des pressions variant entre 728,5 et 736,9 mm. Il résulte de mes déterminations (comme de celles de M. Thayer d'ailleurs) que le point d'ébullition du benzène pur est abaissé par l'addition d'alcool éthylique et que de même la température d'ébullition de cet alcool s'abaisse par l'addition de benzène.

Sous pression constante on observe donc un minimum de point

[1]) *Journ. Phys. Chem.*, 2, 382.

d'ébullition. Sous une pression de 200 mm. ce minimum est 34,8°, et le liquide contient alors ± 22 % d'alcool; sous 380 mm. le mélange contient 26 % d'alcool et le minimum de température est 49,9°; enfin sous pression atmosphérique le minimum est 67,8° et le liquide contient 32 % d'alcool.

On voit par là que sous 200 mm. de pression un mélange à 22 % d'alcool doit avoir un point d'ébullition constant de 34,8°, qu'un mélange à 26 % bout constamment à 49,9° sous 380 mm. de pression, et qu'un mélange à 32 % d'alcool présente, sous pression atmosphérique, une température d'ébullition constante de 67,8°

M. Sydney Young [1]) a également déterminé la composition du mélange dont le point d'ébullition sous 760 mm. de pression reste constant; il a trouvé 32,36 %, ce qui est d'accord avec ma détermination; mais pour point d'ébullition il a trouvé 68,24°, soit 0,44° de plus que moi.

Il reste encore à considérer le système binaire: benzène-tétrachlorure de carbone. J'ai déterminé à diverses températures les tensions de vapeur de mélanges contenant 23,0, 55,4, 73,7 et 85,19 % de tétrachlorure de carbone. Le tableau 7 contient ces déterminations.

Tableau 7.

Tensions de vapeur de mélanges binaires: $C^6H^6 + CCl^4$.

0 % CCl^4.

T	26,3	35,4	42,5	47,8	52,9	60,9	67,3	73,0	77,7	79,2	80,3
P	100	150,2	202,1	249,6	301,4	401	500,5	601,5	700,7	731,1	760,0

23,0 % CCl^4.

T	3,43	40,1	44,9	49,95	54,3	58,8	62,3	66,0	69,3	72,45	75,8	78,9
P	149,5	190	230	280	330	390	440	500	560	620	690	763,5

55,4 % CCl^4.

T	32,9	40,0	45,7	50,4	54,5	58,85	62,9	67,05	70,6	74,45	77,0
P	149,5	200	250	300	350	410	471	540	610	690	748

73,7 % CCl^4.

T	34,0	39,4	45,0	49,75	54,9	58,9	62,85	66,9	70,5	74,2	77,4
P	161	200	250	300	363	420	480	550	620	700	772,5

[1]) *loc. cit.*

85,19% CCl^4.

T	33,7	38,95	44,6	49,4	54,25	57,8	61,9	65,9	69,6	73,45	76,1
P	162	201	251	300	360	410	470	540	610	690	749,5

100% CCl^4.

T	33,1	38,5	44,2	49,0	53,95	58,3	62,2	66.3	69,95	73,7	76,2
P	160,5	200	250	300	360	420	480	550	620	700	756

Des courbes que l'on peut dessiner à l'aide de ce tableau, j'ai de nouveau déduit les courbes de tension de vapeur et les courbes des points d'ébullition.

Le tableau 8 donne les tensions de vapeur des mélanges pour 34,8, 50, 60 et 66°.

Tableau 8.

Système binaire: $CCl^4 + C^6H^6$.

% CCl^4	34,8°	50°	60°	66°
0	147	271	389	477
23,0	153	281	407	500
55,4	163	295	426	521
73,7	166	303	435	533
85,19	170	307	441	541
100	173	312	446	546

Dans les deux systèmes précédents, nous avons reconnu que l'addition d'une des composantes augmentait la tension de vapeur de l'autre; il n'en est plus ainsi pour le troisième système binaire. Il est vrai qu'en ajoutant du tétrachlorure de carbone à du benzène on augmente encore la tension de vapeur de ce dernier, mais l'addition de benzène abaisse la tension de vapeur du tétrachlorure de carbone. Dans ce système on n'observe donc pas de liquides dont la tension de vapeur est maxima ou minima et qui conservent leur composition par distillation isothermique. D'autres auteurs ont déjà déterminé avant moi des courbes de tension de vapeur dans ce système, savoir M. Kohnstamm [1]) à 34,8° et M. Zawidski [2]) à 44,99°.

Les courbes des points d'ébullition sous pression constante que l'on peut également déduire du tableau 7 sont données dans le tableau 9, pour des pressions de 200, 380 et 760 mm.

---

[1]) *loc. cit.*, p. 74.

[2]) *Zeitschr. f. physik. Chem.*, 35, 148, 1898.

Tableau 9.

Système binaire: $CCl^4 + C^6H^6$.

% CCl^4	200 mm	380 mm	760 mm
0	42,2°	59,3°	80,3°
23,0	41,4	58,1	78,7
55,4	40,0	56,7	77,5
73,7	39,5	56,1	76,8
85,19	38,9	55,7	76,6
100	38,5	55,4	76,4

On voit d'après ce tableau que l'addition de tétrachlorure de carbone abaisse le point d'ébullition du benzène, mais que l'addition de benzène au tétrachlorure élève le point d'ébullition de ce dernier.

Dans ce système on n'observe donc pas de liquide bouillant à une température constante; chaque mélange change continuellement de composition pendant la distillation. M. Haywood [1]) a également déterminé une courbe de points d'ébullition dans ce système, notamment pour 763 mm. de pression, et il a obtenu, comme moi, une courbe sans maximum ni minimum.

Tensions de vapeur des mélanges ternaires.

Je viens de déterminer, pour les trois mélanges binaires qui constituent le système ternaire, les courbes des points d'ébullition pour des pressions de 200, 380 et 760 mm., et les courbes de tension de vapeur pour les températures 34,8, 50, 60 et 66°.

Après avoir considéré ainsi les systèmes binaires, je passe maintenant aux tensions de vapeur des mélanges ternaires.

J'ai opéré de la manière suivante, que je ferai bien comprendre à l'aide d'un exemple. Je pars d'un mélange binaire, contenant p. ex. 77 % de benzène et 23 % de tétrachlorure de carbone. De ce mélange je détermine les tensions de vapeur correspondantes à diverses températures, comprises entre 34,3 et 78,9°. Ces déterminations appartiennent donc encore au système binaire et on les trouve au tableau 10 sous 0 %

---

[1]) *Journ. Americ. Chem. Soc.*, 21, 995.

d'alcool. Je prends ensuite une certaine quantité de ce mélange binaire, j'y ajoute de l'alcool éthylique, et j'obtiens ainsi un mélange contenant 2,65 % d'alcool et 96,35 % du mélange binaire primitif. Puisque nous connaissons le rapport des quantités de benzène et de tétrachlorure dans ce mélange binaire, savoir 77 : 23, nous pouvons en déduire la composition du mélange ternaire. J'ai déterminé les tensions de vapeur de ce mélange pour des températures comprises entre 33,3 et 71,9°; les résultats de ces déterminations sont également communiqués au tableau 10 sous 2,65 % d'alcool.

J'ai composé d'une façon analogue un second mélange ternaire, contenant 8,11 % d'alcool et 91,89 % du mélange binaire. On trouve les tensions de vapeur de ce mélange au tableau 10 sous 8,11 % d'alcool. J'ai fait de même d'autres liquides pareils, contenant 17,5, 26,5, 40,13, 50,57, 59,43, 72,23, 32,38 et 88,96 % d'alcool, et de tous ces liquides j'ai déterminé les tensions de vapeur à diverses températures; toutes ces données sont reproduites au tableau 10.

Pour composer tous ces mélanges je suis parti du même mélange binaire benzène-tétrachlorure de carbone, contenant ces éléments dans le rapport $C^6H^6 : CCl^4 = 77 : 23$. Ce rapport est donc le même dans tous les mélanges ternaires, ce qui fait que, dans la représentation au moyen d'un triangle, tous ces liquides sont situés sur une même ligne droite.

Il est évident que j'aurais pu partir d'un autre mélange binaire, contenant les deux composantes C^6H^6 et CCl^4 dans une autre proportion. C'est ce que j'ai fait d'ailleurs, et j'ai pris ainsi des mélanges binaires de benzène et de tétrachlorure de carbone, contenant successivement 55,4, 73,7 et 85,19 % de tétrachlorure. A chacun de ces mélanges j'ai ajouté des quantités variables d'alcool et j'en ai déterminé les tensions de vapeur à diverses températures. On trouve toutes ces déterminations dans les tableaux 11, 12 et 13.

Je suis parti jusqu'ici de mélanges binaires contenant du benzène et du tétrachlorure de carbone, et j'y ai ajouté de l'alcool éthylique. J'aurais évidemment pu partir de mélanges binaires formés d'alcool éthylique et de benzène, pour y ajouter du tétrachlorure de carbone, ou bien commencer par faire des mélanges binaires d'alcool et de tétrachlorure de carbone. J'ai effectué deux séries de déterminations suivant la dernière méthode; j'y reviendrai tantôt.

Tableau 10.

Tensions de vapeur de mélanges ternaires, avec la proportion $C^6H^6 : CCl^4 = 77,0 : 23,0$.

0% C^2H^5OH.

T	34,3	40,1	44,9	49,95	54,3	58,8	62,3	66,0	69,3	72,45	75,8	78,9
P	149,5	190	230	280	330	390	440	500	560	620	690	763,5

2,65% C^2H^5OH.

T	33,3	38,2	43,2	48,2	51,9	55,7	59,2	62,5	65,4	68,8	71,9
P	178	220	270	330	380	440	500	560	620	690	763,5

8,11% C^2H^5OH.

T	33,7	37,9	42,6	46,55	50,0	53,7	57,0	60,1	62,9	65,9	68,8
P	191	230	280	330	380	440	500	560	620	690	764

17,50% C^2H^5OH.

T	33,35	37,6	42,2	45,95	49,4	53,0	56,2	59,1	61,9	64,8	67,6
P	190	230	280	330	380	440	500	560	620	690	763

26,50% C^2H^5OH.

T	33,5	37,6	42,1	45,9	49,3	52,9	56,05	58,9	61,7	64,55	67,2
P	191,5	230	280	330	380	440	500	560	620	690	761

40,13% C^2H^5OH.

T	33,75	38,0	42,55	46,4	49,7	53,25	56,4	59,2	62,0	64,8	67,7
P	189,5	230	280	330	380	440	500	560	620	690	767

50,57% C^2H^5OH.

T	34,7	38,7	43,1	46,95	50,25	53,8	56,9	59,9	62,5	65,3	68,3
P	192	230	280	330	380	440	500	560	620	690	760

59,43% C^2H^5OH.

T	33,6	38,65	43,2	47,1	50,5	54,1	57,2	60,2	62,9	66,1	68,7
P	175	220	270	320	370	430	490	550	610	690	761,5

72,23% C^2H^5OH.

T	34,2	40,7	45,5	49,1	52,4	56,0	59,1	62,1	64,7	67,9	70,2
P	163	220	273	320	370	430	490	550	610	690	753,5

82,38% C^2H^5OH.

T	34,0	40,2	45,95	50,7	54,7	58,2	61,45	64,3	67,3	70,0	72,8
P	142	192	250,5	310,5	370	430	490	550	620	690	767

89,96% C^2H^5OH.

T	33,2	40,1	45,6	50,0	53,7	57,6	61,1	64,2	66,8	69,3	72,05	74,2
P	120	171	220	270	320	380	440	500	559,5	620	690	751

Tableau 11.

Tensions de vapeur de mélanges ternaires avec la proportion
$C^6H^6 : CCl^4 = 44,6 : 55,4$.

0% C^2H^5OH.

T	32,9	40,0	45,7	50,4	54,5	58,85	62,9	67,05	70,6	74,45	77,0
P	149,5	200	250	300	350	410	471	540	610	690	748

2,71% C^2H^5OH.

T	32,1	37,7	42,4	46,45	50,7	54,45	57,75	60,95	63,9	66,95	69,65
P	180	230	280	330	390	450	510	570	630	700	765

5,33% C^2H^5OH.

T	31,6	37,2	41,8	45,8	49,9	53,55	56,8	59,75	62,65	65,6	68,35
P	180	230	280	330	390	450	510	570	630	700	769

12,72% C^2H^5OH.

T	31,3	36,6	41,15	45,8	49,1	52,1	55,3	58,2	61,0	63,95	66,85
P	181	230	280,5	341	390	440,5	500	560	620	690	766

22,20% C^2H^5OH.

T	31,6	36,4	41,05	44,9	48,9	51,9	55,1	58,0	60,7	63,6	65,95
P	184	228	280	330	390	439,5	500	560	620	690	752,5

33,40% C^2H^5OH.

T	31,7	37,0	41,6	45,35	49,4	52,85	55,95	58,75	61,45	64,25	66,8
P	180	230	280	330	390	450	510	570	630	700	768,5

55,17% C^2H^5OH.

T	29,6	34,8	38,95	43,35	47,15	51,1	54,5	57,6	60,45	63,1	65,9	68,55
P	149	190	230	280	330	390	450	510	570	630	700	774

70,77% C^2H^5OH.

T	32,65	38,95	43,4	47,5	51,0	54,7	58,0	61,55	64,65	67,75	70,7
P	151	203,5	250	300	350	410	470	540	610	690	771

81,02% C^2H^5OH.

T	34,4	40,15	45,1	49,3	52,8	56,0	59,2	62,4	65,2	68,0	70,3	73,05
P	144	190	240	290	340	390	450	511	570	638	700	778

89,25% C^2H^5OH.

T	34,8	40,5	45,85	51,25	54,65	58,4	61,8	64,8	67,5	69,95	72,55	75,0
P	128	170	220	283	330	390	450	510,5	570	629,5	700	772

Tableau 12.

Tensions de vapeur de mélanges ternaires, avec la proportion
$C^6H^6 : CCl^4 = 26,3 : 73,7$.

0% C^2H^5OH.

T	34,0	39,4	45,0	49,75	54,9	58,9	62,85	66,9	70,5	74,2	77,4
P	161	200	250	300	363	420	480	550	620	700	772,5

2,48% C^2H^5OH.

T	33,9	38,2	42,7	46,65	50,2	53,4	56,2	59,4	62,93	66,6	69,05
P	200,5	240	290	340	390	440	490	550	620	700	762,5

6,10% C^2H^5OH.

T	30,6	35,3	40,45	44,7	48,15	51,3	54,6	57,65	60,95	64,3	66,8
P	178	220	276	330	380	430	489,5	550	620	700	765,5

12,01% C^2H^5OH.

T	31,0	36,0	40,6	44,45	47,9	50,95	54,2	57,15	60,35	63,65	66,4
P	183,5	230	281	330	380	430	490	550	620,5	700	773

22,81% C^2H^5OH.

T	30,9	35,2	39,8	43,8	47,3	50,35	53,7	57,1	60,25	63,5	66,0
P	181	220	270	320	370	420	480	550	620	700	767,5

30,80% C^2H^5OH.

T	31,1	35,5	40,1	44,1	47,55	50,6	53,9	57,3	60,5	63,75	66,0
P	180	220	270	320	370	420	480	550	620	700	762,5

43,90% C^2H^5OH,

T	32,5	36,55	41,15	45,05	48,5	51,5	54,8	58,2	61,35	64,55	67,4
P	182,5	220	270	320	370	420	480	550	620	700	778,5

56,11% C^2H^5OH.

T	32,4	38,1	42,7	46,5	50,0	53,0	56,2	59,55	62,75	65,85	68,05
P	168	220	270	320	370	420	480	550	620	699	760

66,30% C^2H^5OH.

T	32,7	39,0	43,7	47,7	51,1	54,1	57,35	60,85	63,95	67,1	69,5
P	156	210	260	310	360	410	470	540	610	690	757

80,79% C^2H^5OH.

T	33,0	38,05	43,5	47,9	51,7	55,0	57,8	61,2	64,05	66,6	69,4	71,9
P	132	170	220	270	320	370	420	480	540	600	670	739

94,35% C^2H^5OH.

T	34,0	41,3	46,85	51,3	55,1	59,0	62,5	65,55	68,3	70,8	73,6	76,2
P	110	160	210	260	310	370	430	490	550	610	685	759

Tableau 13.

Tensions de vapeur de mélanges ternaires, avec la proportion $C^6H^6 : CCl^4 = 14,81 : 85,19$.

0% C^2H^5OH.

T	33,7	38,95	44,6	49,4	54,25	57,8	61,9	65,9	69,6	73,45	76,1
P	162	201	251	300	360	410	470	540	610	690	749,5

11,6% C^2H^5OH.

T	32,4	37,55	41,75	45,4	48,6	51,6	54,2	57,05	59,7	62,7	65,3
P	199	250	300	350	400	451	500	560	620	690	758

20,98% C^2H^5OH.

T	31,2	35,5	39,5	43,5	46,9	50,0	53,3	56,7	59,7	62,7	65,1
P	187	226	270	320	370	420	480	550	618	690	753,5

30,92% C^2H^5OH.

T	31,2	35,3	39,9	43,9	46,7	50,35	53,65	57,1	60,25	63,0	65,45
P	184	220,5	270	320,5	360	420	480	550	620	690	754,5

47,56% C^2H^5OH.

T	32,0	37,0	41,65	45,45	48,8	51,85	55,65	58,5	61,65	64,4	66,9
P	174,5	220	271	320	370	420	490	550	620	690	757,5

59,64% C^2H^5OH.

T	34,5	39,8	44,2	47,9	51,3	54,2	57,3	60,3	63,35	66,1	68,5
P	181,5	230,5	280	330	380	431	490	550	620	690	756

70,48% C^2H^5OH.

T	34,8	40,85	45,9	50,2	53,6	56,5	59,6	62,55	65,6	68,2	70,7
P	163	215,5	271	328	380	430	490	550	620	690	756,5

84,28% C^2H^5OH.

T	34,0	40,5	45,7	50,0	53,6	56,75	59,6	62,75	65,55	68,5	71,2	73,9
P	131	180	230	280	330	381	430	490	550	620	690	765

A l'aide de ces déterminations nous allons établir l'allure des courbes de vaporisation dans le système ternaire. Nous opérerons de la manière suivante. Pour chacun des mélanges ternaires des tableaux 10, 11, 12 et 13 nous dessinons une courbe exprimant la variation de la tension de vapeur avec la température. Prenons p. ex. un mélange ternaire contenant 40,13 % d'alcool et 59,87 % d'un mélange binaire où l'on a la proportion $C^6H^6 : CCl^4 = 77 : 23$. Au tableau 10 on trouve les tensions de vapeur de ce liquide ternaire sous 40,13 % d'alcool. Quand on a construit la courbe de ces tensions de vapeur, on peut en déduire graphiquement la tension relative à n'importe quelle température; c'est ainsi qu'à 34,8° on trouve une tension de 199 mm., à 50° 385 mm., à 60 et 66° respectivement 577 et 722 mm. De la même façon j'ai déterminé pour chaque mélange les tensions de vapeur à 34,8, 50, 60 et 66°. Prenons comme exemple la température de 66°. Pour chacun des mélanges du tableau 10 on peut trouver la tension de vapeur à 66°, et pour tous ces mélanges le rapport des quantités de benzène et de tétrachlorure est le même, savoir 77 : 23.

Au tableau 15 les tensions de vapeur de ces liquides à 66° sont données sous 66°. La première colonne fait connaître la teneur en alcool du liquide. La ligne 0 % d'alcool se rapporte évidemment au mélange binaire ($C^6H^6 : CCl^4 = 77 : 23$) dont la tension de vapeur est 500 mm.

Quand on y ajoute de l'alcool éthylique jusqu'à ce que le liquide en contienne 2,65 %, la tension de vapeur augmente, comme l'indique le tableau 15, jusqu'à 632 mm. Une nouvelle addition d'alcool entraîne une nouvelle augmentation de la tension de vapeur et, quand la teneur en alcool a atteint 26,5 %, la tension s'est élevée à 729 mm. Quand on ajoute encore plus d'alcool, la tension s'abaisse et finit par n'être plus que de 462 mm. quand le liquide contient 100 % d'alcool, c. à d. est devenu de l'alcool éthylique pur.

Ainsi donc: quand on ajoute de l'alcool éthylique au mélange binaire considéré, la tension de vapeur commence par s'élever, et il en est de même quand on ajoute à l'alcool pur une certaine quantité du mélange binaire. On peut considérer les tensions de vapeur comme fonction de la teneur en alcool. La fig. 2 est la représentation schématique de la courbe de tension de vapeur que l'on obtient. Sur l'axe vertical j'ai porté les tensions, sur l'axe horizontal les teneurs en alcool. La fig. 2 contient plusieurs de ces courbes; je m'occuperai maintenant de celle qui est marquée 23.

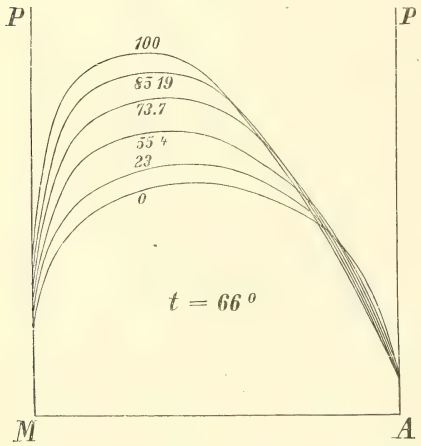


Fig. 2.

Ainsi que je l'ai dit tantôt, les teneurs en alcool sont portées sur l'axe horizontal. Le point *A* représente de l'alcool pur et le point *M* le mélange binaire de benzène et tétrachlorure de carbone, contenant 77 % de benzène et 23 % de tétrachlorure. Dans la suite j'indiquerai ce mélange par *M* 23.

La courbe 23 de la fig. 2 est tout à fait analogue aux courbes de tension de vapeur des systèmes binaires, comme celles de la fig. 1. Il existe cependant une très grande différence; la fig. 1 se rapporte notamment à un mélange de deux substances simples, tandis que la courbe 23 se rapporte à des mélanges ternaires, composés d'alcool éthylique pur et du mélange binaire *M* 23. Aussi s'ensuit-il que l'on ne peut pas déduire des courbes de la fig. 2 les mêmes conséquences que de celles de la fig. 1. Ainsi p. ex., chaque liquide de la fig. 1 dont la tension de

vapeur est un maximum garde sa composition pendant la distillation isothermique; il n'en est pas de même pour la fig. 2. Cela dépend notamment de la composition de la vapeur. Tout liquide de la fig. 1 est en équilibre avec une vapeur composée des deux mêmes éléments et qui peut donc être représentée par un point de l'axe *TA*. Il n'en est pas ainsi pour la fig. 2. Là, tout liquide de la courbe 23 contient de l'alcool éthylique et le mélange *M* 23. Il est évident que la vapeur contient aussi, outre de l'alcool, du benzène et du tétrachlorure de carbone. Il est toutefois aisé de reconnaître que le rapport des quantités de ces deux dernières substances dans la vapeur peut être tout à fait différente de ce qu'il est dans le liquide; la vapeur ne peut donc pas être considérée comme constituée par de l'alcool éthylique et le mélange *M* 23. J'y reviendrai plus loin.

Je n'ai considéré jusqu'à présent que les tensions de vapeur, à 66°, des liquides où le rapport $C^6H^6 : CCl^4$ est égal à 77 : 23, c'est à dire des liquides que l'on obtient au moyen d'alcool et du mélange binaire *M* 23.

Au tableau 11 on trouve les tensions de vapeur des liquides où le rapport $C^6H^6 : CCl^4$ est toujours égal à 44,6 : 55,4 et que l'on obtient donc en mélangeant de l'alcool avec le mélange binaire *M* 55,4, quand on représente par *M* 55,4 le mélange binaire contenant 44,6 % de benzène et 55,4 % de tétrachlorure. De tous ces liquides, on peut de nouveau trouver les tensions de vapeur à 66°. Elles sont données au tableau 16, sous 66°. La courbe qui exprime comment la tension de vapeur de ces liquides varie avec la teneur en alcool est représentée par 55,4 sur la fig. 2. D'après la forme de cette courbe on voit que, si l'on ajoute de l'alcool éthylique au mélange binaire *M* 55,4, la tension de vapeur commence par augmenter et qu'elle s'abaisse ensuite jusqu'à la tension de l'alcool pur. Les deux courbes 23 et 55,4 commencent, sur l'axe *PM*, en deux points différents puisque les deux mélanges binaires *M* 23 et *M* 55,4 n'ont pas la même tension de vapeur. Mais sur la courbe *PA* elles aboutissent au même point, savoir le point indiquant la tension de vapeur de l'alcool éthylique pur.

Les deux courbes 23 et 55,4 s'entrecoupent, mais chaque point d'intersection correspond à deux liquides différents. Ces deux liquides contiennent, il est vrai, la même quantité d'alcool, donc aussi la même quantité de mélange binaire, mais pour l'un d'entre eux le mélange binaire est *M* 23, pour l'autre *M* 55,4. L'intersection signifie donc

uniquement qu'à 66° il y a deux liquides de même teneur en alcool qui présentent la même tension de vapeur; mais le rapport dans lequel les deux autres composantes ont été mélangées n'est pas le même pour les deux liquides.

Le tableau 12 fait connaître les tensions de vapeur des liquides où le rapport $C^6H^6 : CCl^4$ est 26,3 : 73,7; ces liquides peuvent donc être considérés comme obtenus en mélangeant de l'alcool pur avec le mélange binaire *M* 73,7. Si l'on détermine les tensions de vapeur de ces liquides à 66°, on obtient des valeurs mentionnées au tableau 17, sous 66°.

La courbe de tension de vapeur de ces liquides a été également représentée sur la fig. 2, et est caractérisée par 73,7. Les tensions de vapeur des liquides pour lesquels le rapport $C^6H^6 : CCl^4$ est égal à 14,81 : 85,19 peuvent être déduites du tableau 13; on les trouve au tableau 18 sous 66°, et la courbe a été représentée schématiquement fig. 2. Dans cette figure on trouve donc les courbes de tension de vapeur de quatre séries de mélanges ternaires, composés d'alcool et d'un des mélanges binaires *M* 23, *M* 55,4, *M* 73,7 et *M* 85,19. Comme cas extrêmes on pourrait considérer les liquides obtenus par le mélange d'alcool et *M* 0 ou *M* 100. Mais, comme *M* 0 n'est plus un mélange binaire, puisqu'il contient 0 % de tétrachlorure de carbone, c'est à dire est du benzène pur, les liquides du système alcool + *M* 0 appartiennent au système binaire alcool + benzène, que nous avons considéré plus haut. Les tensions de vapeur de ces liquides à 66° sont données au tableau 14 sous 66°, la courbe de tension en est marquée 0 sur la fig. 2. L'autre limite, alcool + *M* 100, n'est également qu'un système binaire, savoir alcool éthylique + tétrachlorure de carbone. On trouve ses tensions de vapeur à 66° au tableau 19 et la courbe de tension est marquée 100 sur la fig. 2.

Bien que la fig. 2 soit trop petite pour y représenter exactement les courbes de tension de vapeur, de sorte que la figure n'est que schématique, on peut cependant en tirer quelques conclusions. On voit que les diverses courbes se coupent deux à deux et l'on vient de voir quelle est la signification de cette intersection. Chacune de ces courbes présente d'ailleurs un maximum. Si l'on ajoute de l'alcool éthylique à du benzène pur, la tension de vapeur s'élève et atteint un maximum (courbe 100). Si l'on remplace le benzène par le mélange *M* 85,19, la tension s'élève également par l'addition d'alcool (courbe 85,19) et atteint

également un maximum. Mais le liquide dont la tension est la plus forte contient ici plus d'alcool que celui de la courbe 100. On reconnaît à la fig. 2 que le liquide à tension de vapeur maxima contient d'autant plus d'alcool que le mélange binaire, auquel on ajoute de l'alcool, contient moins de tétrachlorure de carbone et est plus riche en benzène.

Comparons maintenant les situations relatives de deux des courbes, p. ex. la courbe 85,19 et la courbe 23. La tension de vapeur du mélange binaire *M* 85,19 est plus grande que celle du mélange *M* 23. Si nous y ajoutons de l'alcool, de manière à ce que les deux mélanges ternaires en contiennent la même quantité, la tension du liquide provenant du mélange *M* 85,19 garde d'abord une plus forte tension. Mais il y a une certaine teneur en alcool pour laquelle les deux courbes s'entrecoupent; les deux liquides qui correspondent au point d'intersection ont donc même tension de vapeur. Si, à partir de ce moment, on ajoute encore de l'alcool, le liquide provenant du mélange *M* 85,19 a une tension plus faible que celui qui a été formé à l'aide de *M* 23. Et des considérations analogues s'appliquent aux autres courbes.

Nous venons de déduire des tableaux 10, 11, 12 et 13 les courbes de tension de vapeur relatives à 66°. On pourrait opérer de la même façon pour d'autres températures et tracer pour chacune d'elles une figure analogue à fig. 2. Les tableaux 14, 15, 16, 17, 18, 19 et 20 contiennent les données nécessaires pour construire des figures relatives à 34,8, 50 et 60°.

Tensions de vapeur de mélanges binaires et ternaires.

Tableau 14.

Système binaire: benzène + alcool éthylique.

% Alcool	34,8°	50°	60°	66°
0	147	271	389	477
2,07	174	326	471	578
3,85	185	347	503	620
9,47	195	371	545	677
17,38	198	379	562	702
25,64	198	382	570	711
32,15	197	380	569	711
50,14	190	371	557	697
64,91	178	351	530	671
79,88	155	311	479	609
93,28	122	257	403	520
100	103	223	354	462

Tableau 15.

Benzène: tétrachlorure de carbone = 77 : 23.

% Alcool	34,8°	50°	60°	66°
0	153	281	407	500
2,65	191	353	515	632
8,11	201	380	559	692
17,50	204	390	580	721
26,50	204	392	585	729
40,13	199	385	577	722
50,57	193	376	564	709
59,43	186	363	546	688
72,23	167	334	508	642
82,38	148	301	462	589
89,96	130	270	421	542
100	103	223	354	462

Tableau 16.

Benzène: tétrachlorure de carbone = 44,6 : 55,4.

% Alcool	34,8°	50°	60°	66°
0	163	295	426	521
2,71	203	380	551	678
5,33	208	391	575	710
12,72	212	406	599	744
22,20	212	408	603	753
33,40	208	400	598	746
55,17	190	372	560	703
70,77	167	335	508	643
81,02	147	301	465	589
89,25	128	266	417	539
100	103	223	354	462

Tableau 17.

Benzène: tétrachlorure de carbone = 26,3 : 73,7.

% Alcool	34,8°	50°	60°	66°
0	166	303	435	533
2,48	207	387	561	687
6,10	215	408	600	744
12,01	218	414	612	763
22,81	216	414	615	767
30,80	213	410	608	762
43,90	203	393	588	740
56,11	187	370	559	703
66,30	173	343	522	663
80,79	144	297	459	584
94,35	115	244	387	501
100	103	223	354	462

Tableau 18.

Benzène : tétrachlorure de carbone = 14,81 : 85,19.

% Alcool	34,8°	50°	60°	66°
0	170	307	441	541
11,60	221	422	625	777
20,98	219	420	624	778
30,92	215	414	615	769
47,56	199	389	583	733
59,64	184	361	543	687
70,48	163	325	497	631
84,28	137	280	437	560
100	103	223	354	462

Tableau 19.

Système binaire : tétrachlorure de carbone + alcool éthylique.

% Alcool	34,8°	50°	60°	66°
0	173	312	446	544
2,57	221	413	601	741
7,02	225	428	630	780
15,75	226	430	637	788
23,31	223	427	637	789
28,32	220	421	630	782
41,75	206	403	600	752
51,14	193	381	571	716
56,13	187	369	554	700
60,94	179	355	534	677
72,87	156	317	487	614
79,98	142	292	453	576
89,77	122	257	404	520
100	103	223	354	462

Tableau 20.

Système binaire : benzène + tétrachlorure de carbone.

% CCl^4	34,8°	50°	60°	66°
0	147	271	389	477
23,0	153	281	407	500
55,4	163	295	426	521
73,7	166	303	435	533
85,19	170	307	441	541
100	173	312	446	544

Nous avons considéré jusqu'ici les courbes de tension de vapeur des mélanges binaires et ternaires. Elles donnent les tensions de vapeur des

mélanges à température constante. Nous allons nous occuper maintenant des courbes des points d'ébullition, donnant les températures d'ébullition des divers mélanges sous pression constante.

Nous les obtiendrons de la même manière que nous avons déduit les courbes de tension de vapeur. Pour chaque mélange binaire ou ternaire des tableaux 10, 11, 12 et 13, nous traçons notamment une courbe donnant la relation entre la température et la tension de vapeur, et nous en déduisons la température à laquelle cette tension a une valeur déterminée. J'ai déterminé ces températures par interpolation graphique pour des pressions de 200, 380 et 760 mm.

Ces températures sont indiquées dans les tableaux 21, 22, 23, 24, 25, 26 et 27. Après l'explication détaillée que j'ai donnée des tableaux précédents, il ne sera plus nécessaire de rien dire des suivants.

Points d'ébullition de mélanges binaires et ternaires.

Tableau 21.

Mélange binaire.
Benzène + alcool.

% Alc.	200 mm	380 mm	760 mm
0	42,2°	59,3°	80,3°
2,07	38,0	54,1	74,3
3,85	36,5	52,4	72,0
9,47	35,3	50,0	69,2
17,38	35,1	50,1	68,2
25,64	35,0	49,9	67,8
32,15	35,2	50,0	67,7
50,14	36,0	50,5	68,3
64,91	37,3	51,8	69,3
79,88	40,2	54,5	71,8
93,28	44,6	58,7	75,4
100	47,8	61,5	78,1

Tableau 22.

Benzène: tétrachlorure
= 77 : 23.

0	41,4°	58,1°	78,7°
2,65	35,9	51,9	71,7
8,11	34,7	50,0	68,6
17,50	34,4	49,4	67,5
26,50	34,4	49,3	67,2
40,13	34,9	49,7	67,4
50,57	35,6	50,2	67,9
59,43	36,5	51,1	68,6
72,23	38,6	53,0	70,4
82,38	41,1	55,2	72,5
89,96	43,5	57,6	74,5
100	47,8	61,5	78,1

Tableau 23.

Benzène: tetrachlorure
= 44,6 : 55,4.

0	40,0°	56,7°	77,5°
2,71	34,5	50,0	69,4
5,33	34,0	49,3	68,0
12,72	33,5	48,4	66,6
22,20	33,5	48,2	66,2
33,40	33,9	48,7	66,5
55,7	35,19	50,5	68,1
70,77	38,6	52,9	70,3
81,02	41,2	55,4	72,4
89,25	43,9	57,8	74,6
100	47,8	61,5	78,1

Tableau 24.

Benzène: tétrachlorure
= 26,3 : 73,7.

% Alc.	200 mm	380 mm	760 mm
0	39,4°	56,1°	76,8°
2,48	33,9	49,5	68,9
6,10	33,2	48,2	66,6
12,01	32,8	47,9	65,8
22,81	33,1	47,9	65,7
30,80	33,4	48,2	65,9
43,90	34,5	49,1	66,8
56,11	36,1	50,6	68,0
66,30	37,9	52,3	69,6
80,79	41,4	55,6	72,6
94,35	45,9	59,6	76,2
100	47,8	61,5	78,1

Tableau 25.

Benzène: tétrachlorure
= 14,81 : 85,19.

0	38,9°	55,7°	76,6°
11,60	32,5	47,3	65,4
20,98	32,7	47,5	65,3
30,92	33,2	47,9	65,6
47,56	34,9	49,4	67,0
59,64	36,7	51,3	68,6
70,48	39,2	53,6	70,8
84,28	42,7	56,7	73,7
100	47,8	61,5	78,1

Tableau 26.

Mélange binaire:
Tétrachlorure + alcool.

% Alc.	200 mm	380 mm	760 mm
0	38,5°	55,4°	76,4°
2,57	32,5	47,8	66,8
7,02	32,1	47,1	65,2
15,75	32,1	47,0	64,9
23,31	32,3	47,2	64,9
28,32	32,7	47,5	65,2
41,75	34,1	48,6	66,3
51,14	35,55	49,9	67,6
56,13	36,2	50,7	68,1
60,94	37,3	51,6	69,1
72,87	40,0	54,1	71,5
79,98	41.9	55,8	72,9
89,77	44,7	58,5	75,4
100	47,8	61,5	78,1

Tableau 27.

Mélange binaire:
Tétrachlorure + benzène.

% CCl^4	200 mm	380 mm	760 mm
0	42,2°	59,3°	80,3°
23,0	41,4	58,1	78,7
55,40	40,0	56,7	77,5
73,7	39,4	56,1	76,8
85,19	38,9	55,7	76,6
100	38,5	55,4	76,4

Les tableaux précédents nous permettent maintenant de tracer les courbes des points d'ébullition sous des pressions de 200, 380 et 760 mm.

De même que j'ai réuni dans une même figure les diverses courbes de tension de vapeur à 66°, on peut représenter sur un même tracé les diverses courbes des points d'ébullition pour une même pression. Si l'on prend p. ex. la pression de 760 mm. on obtient, comme sur la fig. 2, six courbes qui tournent toutefois leur convexité vers le bas. Chacune de ces courbes présente donc une température d'ébullition minima. Les liquides des courbes 0 et 100, qui correspondent à ce minimum, ne changent pas de composition pendant la distillation, puis-

que ce sont des mélanges binaires. Mais ceux des autres courbes sont des mélanges ternaires, de sorte que la distillation sous pression constante fera changer leur composition et leur point d'ébullition.

Revenons encore une fois aux tensions de vapeur des mélanges à température constante; prenons de nouveau comme exemple 66°. Les diverses courbes de tension sont représentées fig. 2, mais la représentation suivante nous donne une idée bien meilleure des phénomènes.

Les liquides ternaires peuvent être indiqués, comme on sait, par des points à l'intérieur d'un triangle équilatéral. La fig. 3 fait voir ce triangle en perspective; les sommets A, B et T représentent les trois composantes alcool éthylique, benzène et tétrachlorure de carbone. Perpendiculairement au plan de ce triangle je mène des droites, dont les longueurs indiquent les tensions de vapeur des liquides correspondants; j'obtiens ainsi une surface de tension de vapeur. La fig. 3 représente cette surface pour 66°.

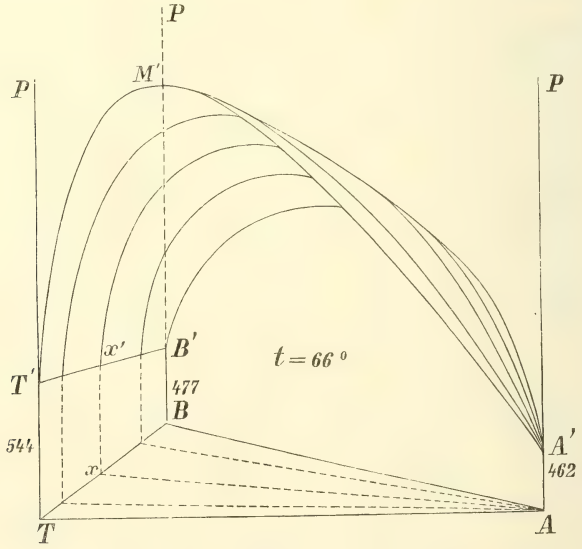


Fig. 3.

Considérons d'abord la composante alcool; sa tension de vapeur à 66° est 462 mm. Au sommet A du triangle nous élevons donc, perpendiculairement à son plan, une verticale AA', représentant une pression de 462 mm. De même les verticales TT' et BB' représentent des pres-

sions de 544 et 477 mm., puisque telles sont les tensions de vapeur du tétrachlorure de carbone et du benzène à 66°.

Les liquides qui ne contiennent que du benzène et du tétrachlorure sont indiqués par des points du côté *TB* du triangle. Les tensions de vapeur de ces liquides (voir tableau 20) sont représentées par une courbe située dans le plan limite *TBP* de la fig. 3. Cette courbe est $T'x'B'$.

La courbe de tension du système binaire: alcool éthylique-tétrachlorure de carbone, marquée 100 sur la fig. 2, doit évidemment être située dans le plan limite *TAP* de la fig. 3. C'est la courbe $T'M'A'$, présentant un maximum de tension en M'. La courbe de tension du système binaire: benzène-alcool éthylique, représentée par 0 sur la fig. 2, est évidemment située dans le plan limite *BAP* de la fig. 3, c'est une courbe s'étendant entre B' et A', visible en partie seulement dans la figure.

Les deux courbes 0 et 100 de la fig. 2 ont ainsi trouvé leur place dans la fig. 3; de plus nous avons tracé la courbe de tension $T'x'B'$, qui n'existe pas dans la fig. 2.

Considérons maintenant les courbes de tension de vapeur des liquides formés en mélangeant un mélange binaire benzène-tétrachlorure avec de l'alcool, c. à d. les courbes marquées 23, 55,4, 73,7 et 85,19 sur la fig. 2. Chacun de ces mélanges binaires est représenté par un point sur le côté *TB*. Nous en considérerons un, que nous indiquerons par le point x. Les divers liquides que l'on obtient maintenant en ajoutant de l'alcool éthylique à ce mélange binaire sont évidemment représentés par des points de la droite xA. La courbe de tension de vapeur de ces liquides doit donc être située dans un plan passant par xA et perpendiculaire au plan du triangle. Dans la fig. 3, cette courbe s'étend de x' à A' et n'est visible qu'en partie; elle est toute entière contenue dans le plan xAP.

On reconnaît aisément comment on doit porter sur la fig. 3 les courbes 23, 55,4, 73,7 et 85, 19. J'ai dessiné quelques-unes de ces courbes et, quand on les raccorde par une surface, on obtient l'aspect présenté par la fig. 3. Une fois que cette surface a été construite, il est aisé de trouver pour chaque liquide la tension de vapeur à 66°. On n'a notamment qu'à élever une perpendiculaire au plan du triangle, par le point qui correspond à la composition du liquide; la longueur de cette droite, comprise entre le plan du triangle et le point d'intersection avec la surface, donne la tension de vapeur.

Les tableaux précédents permettent évidemment de construire de même les surfaces de tension relatives à 60, 50 et 34,8°.

D'ailleurs, de la même manière que nous venons de construire la surface des tensions de vapeur, on peut également se servir des tableaux précédents pour construire les surfaces des points d'ébullition, correspondant aux pressions 200, 380 et 760 mm. Je n'en parlerai pas toutefois. On reconnaît immédiatement que ces nouvelles surfaces doivent présenter une toute autre forme que les premières; on n'a qu'à se rappeler que les courbes des points d'ébullition des mélanges binaires: tétrachlorure de carbone-alcool éthylique et benzène-alcool tournent leus convexité vers le bas.

Revenons encore une fois à la fig. 3. La surface de tension donne les tensions de vapeur des liquides mais non les pressions des vapeurs de même composition. La surface de pression des vapeurs aurait une toute autre forme: elle serait située toute entière au-dessous de la surface construite, mais elle aurait avec celle-ci cinq points communs.

Les deux surfaces doivent se rencontrer d'abord aux trois points T', B' et A', donnant les tensions de vapeur des trois composantes; il doit en être ainsi encore au point M', représentant la tension du liquide qui a la plus haute tension de vapeur dans le système tétrachlorure-alcool, et la même circonstance doit encore se présenter au point correspondant de la courbe $B'A'$, relative au système binaire: benzène-alcool.

C'est ce que l'on reconnaît d'ailleurs encore quand on suppose tracées, dans la fig. 3, les courbes de pression des vapeurs dans les trois systèmes binaires. Dans le système binaire TA cette courbe doit s'étendre de T' à A' et doit rester toute entière au-dessous de la courbe $T'M'A'$, mais la toucher au point M'. La courbe du système BA présente une particularité analogue; elle s'étend de B' à A' et touche la courbe tracée au point qui correspond à la pression maxima, mais tous ses autres points sont inférieurs à ceux de la courbe tracée. Dans le système TB, où l'on n'observe pas de maximum de tension, nous obtenons une courbe, s'étendant entre T' et B', et située toute entière au-dessous de la courbe $T'x'B'$. Si l'on imagine maintenant qu'une surface soit menée par les trois nouvelles courbes, de manière à rester partout au-dessous de la surface déjà représentée, on aura une idée de la surface donnant les pressions des vapeurs qui peuvent être en équilibre avec les liquides.

Les courbes de vaporisation.

Au chapitre précédent j'ai donné les tensions de vapeur des mélanges ternaires du système: benzène-tétrachlorure de carbone-alcool éthylique. Je vais en déduire à présent les courbes de vaporisation dans ce système.

Considérons une température et une pression déterminées, p. ex. 66° et 650 mm. A cette température et sous cette pression, une partie des mélanges binaires et ternaires possibles sera liquide, une autre gazeuse, et une troisième partie sera séparée en liquide et vapeur. C'est à dire qu'il doit y avoir toute une série de liquides présentant, à 66°, une tension de vapeur de 650 mm. Chacun de ces liquides peut être en équilibre avec une vapeur de composition déterminée.

J'ai fait voir antérieurement que tous les liquides, ayant à une température déterminée (ici 66°) une certaine tension de vapeur (p. ex. 650 mm.) sont situés sur une courbe dans le triangle représentatif. Cette courbe, je lui ai donné le nom de courbe de vaporisation.

A chacun de ces liquides correspond une vapeur avec laquelle il est en équilibre; les compositions de ces vapeurs sont également représentées par une certaine courbe, que j'ai appelée courbe de condensation.

Je vais maintenant chercher l'allure des courbes de vaporisation relatives à diverses températures et diverses pressions. Prenons une température de 66°. La fig. 3 représente schématiquement la surface de tension qui correspond à cette température. Chaque point de cette surface fait connaître la tension de vapeur d'un liquide à 66°. Menons-y un plan horizontal; la hauteur de ce plan détermine évidemment la tension, et tous les points de ce plan correspondent à une même tension. Considérons un plan à une hauteur répondant à 650 mm.; il coupe la surface de tension et tout point de la ligne d'intersection se rapporte à un liquide dont la tension de vapeur à 66° est de 650 mm.

Si nous projetons cette courbe d'intersection sur le plan du triangle, nous obtenons la courbe de vaporisation relative à 66° et 650 mm. Pour trouver, à 66°, les courbes de vaporisation relatives à diverses pressions, nous n'avons donc qu'à couper la surface de tension par des plans horizontaux, et à projeter les courbes d'intersection. Je n'ai déterminé toutefois que quelques courbes de cette surface, savoir les trois courbes limites et quatre autres encore qui partent de A' pour aboutir à la courbe limite $T''x'B'$. Nous pouvons donc uniquement déterminer

les points d'intersections des plans horizontaux avec ces courbes. Mais, au lieu d'employer la fig. 3, on fait mieux de se servir de la fig. 2, où toutes ces courbes, sauf $T'x'B'$, sont représentées dans un même plan; dans cette fig. 2 on n'a donc qu'à tracer des droites horizontales. C'est de cette manière que j'ai obtenu les points d'intersection et que j'ai déterminé la composition des liquides. On en trouve notamment la teneur en alcool; mais cela suffit pour en déduire complètement la composition. Menons p. ex. dans la fig. 2 une droite horizontale coupant toutes les courbes en deux points. Le premier point d'intersection à gauche est sur la courbe 100 et répond à une teneur en alcool de 1,2 %. Cela veut donc dire que le liquide contient 1,2 % d'alcool et 98,8 % de tétrachlorure. Le deuxième point d'intersection est situé sur la courbe 85,19, le troisième sur 73,7 et ainsi de suite. Le point d'intersection sur 73,7 correspond à une teneur en alcool de 1,4 %; le liquide contient en outre $\frac{73,7}{100} \times 98,6$ % de tétrachlorure et $\frac{26,3}{100} \times 98,6$ % de benzène. La composition de ce liquide est donc: 25,9 % de benzène, 72,7 % de tétrachlorure et 1,4 % d'alcool. De cette manière on peut déterminer les compositions de tous les liquides qui ont une tension de vapeur de 650 mm. à 66°.

Cette opération, je ne l'ai pas effectuée seulement pour une pression de 650 mm., mais pour d'autres encore, comme on peut le voir au tableau suivant.

Tableau 28.

Courbes de vaporisation pour diverses pressions à 66°.

% C^6H^6	% CCl^4	% *Alc.*	% C^6H^6	% CCl^4	% *Alc.*
	$P = 789$ mm.		16,0	44,8	39,2
0	±80	±20	8,8	50,2	41,0
			0	57,8	42,2
	$P = 768$ mm.			$P = 730$ mm.	
0	95,0	5,0			
±20,8	±58,2	±21,0	0	97,6	2,4
10,1	58,1	31,8	24,9	70,9	4,2
0	64,4	35,6	40,8	50,6	8,6
	$P = 750$ mm.		±55,4	±16,6	±28,0
0	96,8	3,2	24,7	30,5	44,8
23,8	66,7	9,5	13,7	38,3	48,0
37,2	46,3	16,5	7,6	43,8	48,6
31,4	39,0	29,6	0	52,6	47,4

% C^6H^6	% CCl^4	% *Alc.*
	$P = 712$ mm.	
0	98,0	2,0
25,5	71,5	3,0
42,1	52,3	5,6
66,7	19,9	13,4
±70	0	±30
39,7	11,9	48,4
21,2	26,4	52,4
12,3	34,1	53,6
6,9	39,5	53,6
0	47,6	52,4
	$P = 684$ mm.	
0	98,4	1,6
25,7	71,9	2,4
43,2	153,6	3,2
71,6	21,4	7,0
89,0	0	11,0
40,6	0	59,4
30,3	9,1	60,6
17,3	21,5	61,2
10,2	28,6	61,2
5,9	33,9	60,2
0	40,6	59,4
	$P = 650$ mm.	
0	98,8	1,2
25,9	72,7	1,4
43,9	54,5	1,6
74,2	22,2	3,6
94,0	0	6,0
29,0	0	71,0
23,0	6,8	70,2
13,7	16,9	69,4
8,2	23,0	68,8
4,9	28,1	67,0
0	33,8	66,2
	$P = 600$ mm.	
0	99,6	0,4
26,0	73,4	0,6
44,3	54,9	0,8
75,8	22,6	1,6
97,0	0	3,0
18,4	0	81,6
15,1	4,5	80,4
9,4	11,6	79,0
5,8	16,2	78,0
3,5	20,1	76,4
0	43,6	75,4
	$P = 544$ mm.	
0	100	0
26,2	73,6	0,2
44,5	55,3	0,2
76,4	22,8	0,8
98,8	0	1,2
9,8	0	90,2
8,0	2,4	89,6
5,2	6,4	88,4
3,3	9,1	87,6
2,0	11,0	87,0
0	14,4	85,6

Mieux que ce tableau, une représentation des courbes de vaporisation dans le triangle nous donne une idée des phénomènes. Cette représentation est donnée fig. 4; pour la rendre plus claire, j'ai schématisé quelque peu cette figure, mais le tableau 28 permet de tracer exactement les courbes de vaporisation.

Les sommets *T*, *A* et *B* de ce triangle représentent les trois composantes: tétrachlorure de carbone, alcool et benzène. La figure toute entière se rapporte à 66°, et les diverses courbes sont les courbes de vaporisation. Les nombres placés à côté de chaque courbe font connaître les tensions de vapeur correspondantes, en mm. de mercure.

Examinons maintenant quels rapports il y a entre cette figure d'une

part et la fig. 3 et le tableau 28 d'autre part. Partons notamment d'une pression assez élevée pour que le plan horizontal qui s'y rapporte soit tout entier au-dessus de la surface de tension. Sous cette pression aucun liquide ne peut être en équilibre avec une vapeur, c. à d. que tous les mélanges sont liquides. Abaissons maintenant la pression, donc aussi le plan horizontal; à une pression de 789 mm. le plan passe par le point M', le point le plus élevé de la surface de tension. Sous cette pression il n'y a qu'un seul liquide qui puisse être en équilibre avec une vapeur; on voit que c'est un liquide binaire: d'après le tableau 28, il contient environ 80 % de tétrachlorure et 20 % d'alcool. Dans la fig. 4 il est représenté par le point M sur le côté TA.

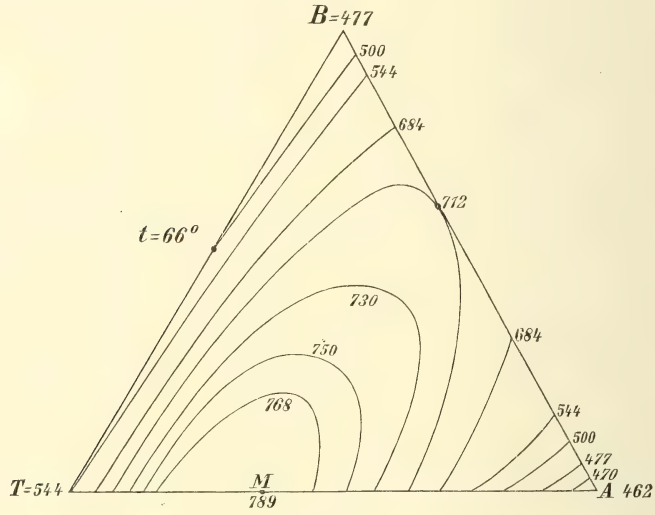


Fig. 4.

A 66° et sous 789 mm. de pression il n'y a donc qu'*un seul* liquide qui puisse coexister avec une vapeur; tous les autres mélanges restent liquides. La vapeur de ce liquide a évidemment la même composition que lui, de sorte qu'à 66° et 789 mm. ce liquide distille comme une substance simple

Abaissons encore un peu la pression, p. ex. jusqu'à 768 mm.; alors le plan horizontal correspondant coupe la surface de tension. La fig. 3 nous fait voir que, dans ces conditions, on obtient une courbe se terminant en deux points sur le plan limite TAP. La fig. 4 montre cette courbe, et le tableau 28 fait connaître les compositions des quatre

liquides qui la déterminent. Tous les liquides situés sur cette courbe présentent donc, à 66°, une tension de vapeur de 768 mm.; tous les mélanges placés à l'extérieur de cette courbe restent liquides à la température et sous la pression considérées. Chaque liquide de la courbe 768 peut coexister avec une vapeur, à 66° et sous 768 mm. de pression. La courbe qui représente les compositions de ces vapeurs, la courbe de condensation, est complètement enveloppée par la courbe de vaporisation, et se termine également en deux points du côté *TA*, mais plus rapprochés du point *M* que les points extrêmes de la courbe de vaporisation. Je n'ai pas déterminé la situation de la courbe de condensation, aussi ne l'ai-je pas représentée sur la figure. Si l'on abaisse davantage la pression, les courbes de vaporisation gardent d'abord à peu près la même forme; elles s'élargissent et enveloppent les courbes relatives à des pressions plus élevées, comme on peut le reconnaître aux courbes de 750 et 730 mm. (fig. 4).

Pour une pression de 712 mm. le plan horizontal de la fig. 3 passe par le point indiquant le maximum de tension de la courbe *B'A'*. Nous obtenons donc une courbe de tension, comme celle représentée par 712 sur la fig. 4. Elle se termine en deux points du côté *TA* et touche le côté *AB*. Le point de contact fait connaître le liquide qui, dans le système binaire: alcool-benzène, a la plus haute tension de vapeur; il contient $\pm$ 70 % de benzène et $\pm$ 30 % d'alcool. Au moyen du tableau 28 on peut dessiner cette courbe.

Ainsi donc, parmi tous les liquides, ceux qui sont situés à l'extérieur de cette dernière courbe ont, à 66°, une tension de vapeur inférieure à 712 mm. et ne peuvent donc pas bouillir sous cette pression. Seuls les liquides de la courbe même peuvent être en équilibre avec une vapeur; la courbe de condensation (non représentée), donnant les compositions de ces vapeurs, aboutit également en deux points du côté *TA* et est complètement enveloppée par la courbe de vaporisation; mais elle doit toucher cette dernière au même point où elle touche le côté *AB*. Cela résulte de la situation de la surface de pression des vapeurs dont il a été question antérieurement. Si l'on abaisse la pression au-dessous de 712 mm., le plan horizontal coupe la surface de tension de la fig. 3 suivant une courbe qui se compose maintenant de deux branches. Chacune de ces branches aboutit d'une part au plan limite *TAP*, d'autre part au plan *BAP*.

Tel est p. ex. le cas pour une pression de 684 mm. On reconnaît sur

la fig. 4 que la courbe de vaporisation qui s'y rapporte se compose aussi de deux branches séparées. Le champ liquide, c. à d. la région qui contient tous les mélanges restant liquides à la température et sous la pression considérées, est également divisé en deux portions.

Tel n'est pas seulement le cas pour des pressions de 684 mm.; car, si l'on dessine à l'aide du tableau 28 les courbes de vaporisation pour des pressions de 650 et 600 mm., on constate que celles-là aussi se composent de deux branches, qui se terminent d'une part sur AB, d'autre part sur AT. Tel est encore le cas pour une pression de 544 mm., comme on peut le voir sur la fig. 4. Le plan horizontal relatif à cette pression passe notamment par le point T' (fig. 3), et est donc encore au-dessus des points B' et A'. Maintenant une des branches de la courbe de vaporisation part du point T (fig. 4) pour aboutir en un point de BA; l'autre branche est voisine du sommet A. Considérons maintenant une pression comprise entre 544 et 477 mm. Le plan horizontal coupe la courbe limite $T'B'$, mais est situé au-dessus du point A' (fig. 3). Dans la fig. 4, j'ai dessiné la courbe de vaporisation pour une pression de 500 mm. L'une des branches est voisine du point A, l'autre aboutit d'une part sur TB, d'autre part sur AB. Quand la pression est de 477 mm. le plan horizontal passe par B' (fig. 3). Maintenant une des branches de la courbe de vaporisation se réduit au point B (fig. 4), l'autre est voisine du sommet A. Quand la pression devient encore plus basse, de manière à être comprise entre 477 et 462 mm., la courbe de vaporisation ne se compose plus que d'une seule branche, comme la courbe 470 de la fig. 4; et pour des pressions plus basses que 462 mm. il n'y a plus de courbes de vaporisation. Ainsi qu'il résulte clairement de ce que je viens de dire, les courbes de vaporisation de la fig. 4 ne sont autre chose que les projections, sur le plan du triangle, des courbes d'intersection de la surface de tension de vapeur (fig. 3) par des plans horizontaux. Réciproquement, on peut se servir de la fig. 4 pour reconstruire par la pensée la figure dans l'espace.

Maintenant que nous avons déduit l'allure des courbes de vaporisation, nous allons en tirer quelques conclusions. Ces conclusions ne s'appliqueront évidemment qu'à 66°. Prenons une tension de vapeur de 544 mm.; sous cette pression le tétrachlorure de carbone pur entre en ébullition. Mais il y a plusieurs autres liquides encore qui bouillent sous cette pression, notamment tous ceux de la courbe de vaporisation

544 mm. L'une des branches donne des courbes qui ne contiennent que peu d'alcool; l'autre donne des liquides à haute teneur en alcool. Si l'on arrive donc, dans la distillation d'un mélange ternaire de ce système, à une tension 544 mm., on ne peut pas en conclure que le résidu est du tétrachlorure pur. Ce qui précède prouve qu'il y a une infinité de liquides ayant cette tension de vapeur.

Le benzène pur a une tension de vapeur de 477 mm.; il y a toutefois toute une série de liquides ayant cette même tension; tous contiennent beaucoup d'alcool.

L'alcool pur a une tension de vapeur de 462 mm.; il n'y a aucun autre liquide, appartenant à notre système ternaire, qui présente la même tension.

Dans le système binaire benzène-alcool éthylique il existe un liquide qui ne change pas de composition quand on le laisse distiller sous une pression de 712 mm. Il est vrai qu'il y a encore une infinité de liquides dont telle est la tension de vapeur, ainsi qu'on peut s'en assurer en examinant la fig. 4, mais tous changent de composition par distillation.

Sous une certaine pression comprise entre 789 et 462 mm., quelques-uns de tous les mélanges ternaires possibles sont liquides, d'autres sont gazeux, d'autres enfin se séparent en vapeur et liquide. Le champ dans lequel les mélanges restent liquides, je l'ai déjà appelé antérieurement champ liquide.

Prenons maintenant une pression plus petite que 462 mm.; sous cette pression tous les mélanges sont gazeux et il n'existe pas encore de champ liquide. Quand on élève graduellement la pression on observe que le champ liquide apparaît à 462 mm.; sous cette pression il se réduit toutefois encore à un point, le point *A*. C'est notamment l'alcool éthylique seul qui peut exister à l'état liquide sous cette pression, tous les mélanges et les deux autres composantes sont encore gazeux. Elevons encore un peu la pression, p. ex. jusqu'à 470 mm.; le champ liquide s'avance dans le triangle; il est toutefois encore très petit, car il n'est représenté sur la fig. 4 que par la petite portion, découpée du triangle par la courbe 470. Sous cette pression il n'y a, en fait de liquides, que des mélanges contenant beaucoup d'alcool; les mélanges du système binaire *TB* sont encore tous gazeux. A mesure que la pression s'élève le champ liquide s'élargit, comme on peut le reconnaître à

la courbe 477 mm. (fig. 4). Sous cette dernière pression le benzène est déjà liquide et le point *B* appartient déjà au champ liquide. Si l'on augmente davantage la pression, p. ex. jusqu'à 500 mm., le champ liquide que nous considérons s'est encore accru, mais en même temps une nouveau champ liquide a pris naissance dans le voisinage du point *B*. A présent le champ liquide se compose de deux portions tout à fait séparées. Sous la pression de 500 mm. il y a, dans les trois systèmes binaires, des mélanges liquides; les deux composantes alcool et benzène aussi sont liquides, seul le tétrachlorure est encore gazeux.

Si nous continuons à élever la pression, p. ex. jusqu'à 544 mm., les deux portions du champ liquide sont encore plus étendues; la composante *T* constitue maintenant une des extrémités d'une des portions. Sous cette pression les trois composantes sont liquides; il en est de même de tous les mélanges du système binaire tétrachlorure-benzène; parmi les mélanges du système binaire benzène-alcool, tous ceux qui contiennent beaucoup d'alcool ou beaucoup de benzène sont liquides; il en est ainsi encore pour les mélanges riches en alcool du système binaire alcool-tétrachlorure. Sous des pressions plus élevées encore, p. ex. 684 mm., les deux portions du champ liquide sont devenues encore plus grandes et se sont rapprochées l'une de l'autre; à 712 mm. elles se fusionnent au point où la courbe 712 couche le côté *BA*. A ce moment les trois composantes et tous les mélanges binaires des systèmes benzène-tétrachlorure et benzène-alcool sont liquides; il en est évidemment de même des mélanges ternaires situés dans le champ liquide. Le côté *TA* est divisé en trois fragments par les extrémités de la courbe 712; les deux fragments extérieurs sont des mélanges binaires qui restent liquides.

A mesure que la pression s'élève, les courbes de vaporisation se contractent de plus en plus; le champ liquide s'étend encore et les deux autres champs, savoir le champ vapeur et le champ hétérogène, enveloppés par les courbes de vaporisation, vont en diminuant. A 789 mm. le champ liquide couvre le triangle tout entier; sous cette pression les mélanges n'existent plus qu'à l'état liquide, sauf évidemment le mélange *M*, qui seul peut encore exister à l'état de vapeur. Sous une pression plus haute encore il n'y a plus que des liquides.

Les deux figures 3 et 4 ne conviennent que pour 66°. A d'autres températures la surface de tension de la fig. 3 et les courbes de vaporisation de la fig. 4 ont une autre situation. Mais en grands traits la

forme est restée la même, de sorte que je ne la reproduirai pas pour d'autres températures. On peut la dessiner aisément pour 60, 50 et 34,8°, à l'aide des tableaux 29, 30 et 31.

Tableau 29.

Courbes de vaporisation pour diverses pressions à 60°.

% C^6H^6	% CCl^4	% *Alc.*
	$P = 637$ mm.	
0	±84	±16
	$P = 616$ mm.	
0	96,4	3,6
±21,1	±58,9	±20,0
0	64,0	36,0
	$P = 600$ mm.	
0	97,5	2,5
24,8	69,2	6,0
37,7	46,9	15,4
30,8	38,2	31,0
16,5	46,1	37,4
9,0	51,2	39,8
0	58,25	41,75
	$P = 590$ mm.	
0	97,8	2,2
25,2	70,4	4,4
40,9	50,7	8,4
27,0	33,4	39,6
15,0	42,0	43,0
8,2	47,2	44,6
0	55,6	44,4
	$P = 585$ mm.	
0	98,0	2,0
25,3	70,9	3,8
41,3	51,3	7,4
±57	±17	±26
25,6	31,8	42,6
14,8	40,4	45,2
8,0	45,4	46,6
0	53,0	47,0
	$P = 570$ mm.	
0	98,2	1,8
25,6	71,6	2,8
42,5	52,9	4,6
68,1	20,3	11,6
±72,0	0	±28
41,0	12,2	46,8
21,8	27,2	51,0
12,8	35,6	51,6
7,1	40,7	52,2
0	48,5	51,5
	$P = 550$ mm.	
0	98,8	1,2
25,8	72,2	2,0
43,4	54,0	2,6
72,4	21,6	6,0
89,0	0	11,0
45,6	0	54,4
32,5	9,7	57,8
18,5	22,9	58,6
10,9	30,1	59,0
6,3	35,7	58,0
0	43,2	56,8
	$P = 500$ mm.	
0	99,6	0,4
26,0	73,0	1,0
44,0	54,8	1,2
75,5	22,5	2,0
96,4	0	3,6
25,6	0	74,4
20,0	6,0	74,0
12,0	15,0	73,0
7,4	21,0	71,6
4,5	25,5	70,0
0	30,5	69,5
	$P = 445$ mm.	
0	100	0
26,3	73,5	0,2
44,4	55,2	0,4

% C^6H^6	% CCl^4	% *Alc.*
76,4	22,8	0,8
99,0	0	1,0
13,6	0	86,4
11,1	3,3	85,6
6,9	8,5	84,6
4,4	12,2	83,4
2,7	15,1	82,2
0	18,5	81,5

% C^6H^6	% CCl^4	% *Alc.*
	$P = 400$ mm.	
6,4	0	93,6
5,2	1,6	93,2
3,5	4,3	92,2
2,2	6,0	91,8
1,3	7,1	91,6
0	9,6	90,4

Tableau 30.

Courbes de vaporisation pour diverses pressions à 50°.

% C^6H^6	% CCl^4	% *Alc.*
	$P = 430$ mm.	
0	±88	12
	$P = 410$ mm.	
0	97,8	2,2
24,2	68,0	7,8
±36,6	±45,4	±18,0
18,2	51,0	30,8
9,7	55,7	34,6
0	62,0	38,0
	$P = 400$ mm.	
0	98,4	1,6
25,3	70,7	4,0
40,9	50,7	8,4
29,5	36,5	34,0
16,0	45,0	39,0
8,6	50,0	41,4
0	57,0	43,0
	$P = 390$ mm.	
0	98,9	1,1
25,6	71,6	2,8
42,4	52,6	5,0
63,4	19,0	17,6
50,8	15,2	34,0
25,4	31,6	43,0
14,3	40,1	45,6
7,4	45,6	47,0
0	52,2	47,8

% C^6H^6	% CCl^4	% *Alc.*
	$P = 382$ mm.	
0	99,0	1,0
25,8	72,2	2,0
43,2	53,6	3,2
70,1	20,9	9,0
±74	0	±26
43,1	12,9	44,0
22,9	28,3	48,8
13,1	36,5	50,4
7,2	41,6	51,2
0	49,4	50,6
	$P = 350$ mm.	
0	99,8	0,2
26,2	73,4	0,4
44,1	54,7	1,2
75,1	22,5	2,4
95,8	0	4,2
34,6	0	65,4
26,6	8,0	65,4
15,5	19,1	65,4
9,4	26,2	64,4
5,4	31,2	63,4
0	37,0	63,0
	$P = 312$ mm.	
0	100	0
44,55	55,35	0,1
76,1	22,7	1,2

% C^6H^6	% CCl^4	% *Alc.*	% C^6H^6	% CCl^4	% *Alc.*
			$P = 260$ mm.		
98,5	0	1,5	7,4	0	92,6
20,2	0	79,8	6,2	1,8	92,0
16,2	4,8	79,0	4,1	5,1	90,8
9,8	12,2	78,0	2,6	7,2	90,2
6,1	17,1	76,8	1,5	8,9	89,6
3,7	21,3	75,0	0	11,2	88,8
0	25,8	74,2			

Tableau 31.

Courbes de vaporisation pour diverses pressions à 34,8°.

% C^6H^6	% CCl^4	% *Alc.*	% C^6H^6	% CCl^4	% *Alc.*
	$P = 227$ mm.			$P = 173$ mm.	
0	±90	±10	0	100	0
	$P = 218$ mm.		44,5	55,3	0,2
0	97,8	2,2	76,2	22,8	1,0
±22,6	±63,4	±14	98,0	0	2,0
10,7	63,3	26,0	31,2	0	68,8
0	70,0	30,0	24,4	7,2	68,4
	$P = 212$ mm.		14,7	18,3	67,0
0	98,8	1,2	8,9	24,9	66,2
25,2	70,4	4,4	5,1	29,3	65,6
±37,0	±46,0	±17	0	36,0	64,0
17,5	48,9	33,6		$P = 160$ mm.	
9,5	54,5	36,0	23,2	0	76,8
0	64,0	36,0	18,4	5,4	76,2
	$P = 198$ mm.		11,4	14,0	74,6
0	99,8	0,2	7,1	19,7	73,2
26,1	73,1	0,8	4,1	23,7	72,2
43,7	54,3	2,0	0	29,6	70,4
72,8	21,8	5,4		$P = 140$ mm.	
±80	0	±20	13,8	0	86,2
45,5	13,5	41,0	11,0	3,2	85,8
24,1	29,9	46,0	6,9	8,5	84,2
13,6	38,0	48,4	4,5	12,5	83,0
7,6	44,0	48,4	2,6	15,0	82,4
0	53,2	46,8	0	19,2	80,8

Si l'on a dessiné dans le triangle, au moyen de ces tableaux, les courbes de vaporisation relatives à diverses pressions, pour 60, 50 et 34,8°, on constate qu'elles présentent une forme et une situation

analogues à celles de la fig. 4. Le point M se déplace toutefois par changement de température; il se rapproche notamment du sommet T quand la température s'abaisse. De même le point qui représente, sur le côté BA, le liquide à tension de vapeur maxima (c. à d., sur la fig. 4, le point où la courbe 712 touche le côté BA) se rapproche du sommet B à mesure que la température devient plus basse. Les points correspondants de la surface de tension de vapeur (fig. 3) se rapprochent du plan limite TBP. Il est d'ailleurs évident qu'à des températures plus basses les points T', B' et A' se sont abaissés et avec eux la surface de tension toute entière.

Nous venons d'examiner l'allure des courbes de vaporisation relatives à diverses pressions pour diverses températures; c'est ainsi que les figg. 3 et 4 ne se rapportent qu'à 66°. Mais on peut traiter une autre question encore. Considérons p. ex. une certaine pression, mettons 380 mm.; prenons un certain mélange binaire ou ternaire; chauffons-le, nous trouvons qu'à une certaine température sa tension de vapeur atteint 380 mm. A cette température le mélange en question se met à bouillir; cette température peut donc être appelée son point d'ébullition. On devra remarquer toutefois qu'en général le mélange ne se comporte pas comme une substance simple: le point d'ébullition ne reste pas constant pendant la distillation, puisque la vapeur a une autre composition que le liquide. A la température où sa tension de vapeur est 380 mm. le mélange considéré ne fait donc qu'entrer en ébullition.

On peut se demander quels sont les mélanges qui, sous 380 mm. de pression, présentent le même point d'ébullition, p. ex. 49, 52, 54° etc. Cette question peut être résolue à l'aide des valeurs des tensions de vapeur des mélanges binaires et ternaires, communiquées pour diverses températures aux tableaux précédents.

On peut notamment en déduire les courbes des points d'ébullition relatives à une pression de 380 mm.; ces courbes ont déjà été données aux tableaux 21 à 27. Ces tableaux permettent de les représenter dans une figure analogue à la fig. 2, où ont été figurées les courbes de tension de vapeur à 66°. On obtient ainsi une figure présentant, il est vrai, beaucoup d'analogie avec la fig. 2, mais qui présente en même temps cette grande différence, que maintenant toutes les courbes tournent leur convexité vers le bas.

De même que nous avons déduit la fig. 3 de la fig. 2, nous pouvons transformer la nouvelle figure en une représentation dans l'espace; on obtient de cette façon la surface des points d'ébullition.

Cette surface a été représentée schématiquement fig. 5, pour une pression de 380 mm.; nous allons l'examiner de plus près.

Les trois composantes: tétrachlorure de carbone, benzène et alcool éthylique ont respectivement comme point d'ébullition, sous cette

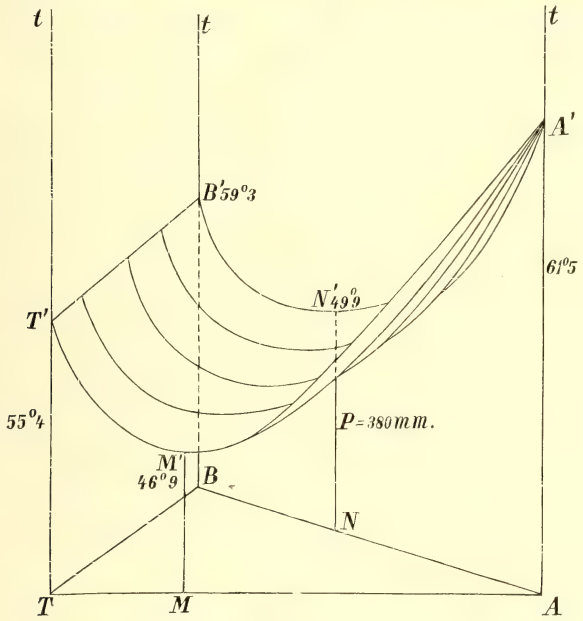


Fig. 5.

pression, 55,4, 59,3 et 61,5°; les droites TT', BB' et AA' de la fig. 5 correspondent donc à ces températures. La courbe $T'B'$ est la courbe des points d'ébullition des mélanges binaires de tétrachlorure et benzène; la courbe $T'M'A'$ celle des mélanges binaires de tétrachlorure et alcool. Cette dernière courbe présente un minimum au point M'; ce point correspond à 46,9°. La courbe des points d'ébullition du mélange binaire benzène-alcool est représentée par $B'N'A'$, avec un minimum de 49,9° en N'. Le point d'ébullition le plus bas de tous les mélanges est donc 46,9°, le plus élevé est 61,5°. A des températures inférieures à 46,9° tous les mélanges sont donc liquides; à des températures supérieures à 61°,5 tous sont gazeux. Pour toute température comprise entre ces deux il y a une série de liquides qui entrent en ébullition à

cette température; ces séries constituent les courbes de vaporisation sous pression constante, pour les diverses températures.

Ces courbes de vaporisation, on peut les déduire de la fig. 5 en menant des plans horizontaux et en déterminant leur intersection avec la surface des points d'ébullition. On obtient ainsi une figure semblable à la fig. 4, mais s'en distingant par ceci, qu'elle ne se rapporte plus à une certaine température, mais à une certaine pression, et que les courbes de vaporisation n'appartiennent plus à diverses pressions, comme c'est le cas pour la fig. 4, mais à diverses températures. Si l'on mène, dans la fig. 5, le plan horizontal à une hauteur qui correspond à la température de 46,9°, ce plan ne coupe la surface qu'en un seul point, notamment au point M'. A cette température ne peut donc bouillir que le seul mélange binaire M. Dans la fig. 6, qui ne convient qu'à la seule pression de 380 mm., comme la fig. 5, ce point est également représenté par M. Ce mélange M a de plus cette propriété de ne pas changer de composition pendant la distillation. Quand on élève un peu la température, le mélange M n'existe plus qu'à l'état de vapeur; mais il y a alors une série de mélanges bouillant à la température considérée. La courbe d'intersection que l'on obtient alors dans la fig. 5 aboutit en deux points au plan limite TAt, et, aussi longtemps que la température reste inférieure à 49,9°, elle ne s'étend pas jusqu'aux autres plans limites. Dans la fig. 6 j'ai représenté trois de ces courbes de vaporisation, relatives notamment à 47,8, 48,2 et 43,0°. On peut tracer ces courbes à l'aide du tableau 33.

A 49,9° le plan horizontal de la fig. 5 passe par N'. J'ai dessiné sur la fig. 6 la courbe de vaporisation se rapportant à cette température; elle touche le côté BA au point N. A des températures comprises entre 49,9 et 55,4°, les courbes de vaporisation se segmentent en deux branches, comme on peut le voir sur la fig. 5; ces branches se terminent d'une part sur le côté TA, d'autre part sur BA; sur la fig. 6 j'ai dessiné une pareille courbe de vaporisation pour 52°. A 55,4° le plan horizontal de la fig. 5 passe par le point T'; une des branches de la courbe de vaporisation doit donc passer par le point T' de la fig. 6. Entre 55,4 et 59,3° le plan horizontal coupe la courbe $T'B'$, de sorte qu'une des branches (fig. 6) doit aboutir à TB, comme on peut le constater sur la courbe 58°. A 59,3° le plan horizontal passe par B'. A cette température disparaît donc une des branches de la courbe de vaporisation, et au-dessus de 61,5° la seconde branche aussi a disparu.

Examinons la fig. 6 d'un peu plus près. Le mélange binaire N bout à 49,9°; mais il y a encore une infinité de mélanges bouillant à cette température, savoir tous ceux de la courbe de vaporisation qui touche le côté BA en N. Le tétrachlorure de carbone pur bout à 55,4°; tous les mélanges représentés par les deux branches de la courbe de vaporisation qui correspond à cette température ont d'ailleurs le même point d'ébullition; ce sont d'une part des mélanges contenant peu d'alcool, d'autre part des mélanges dont la teneur en alcool est élevée.

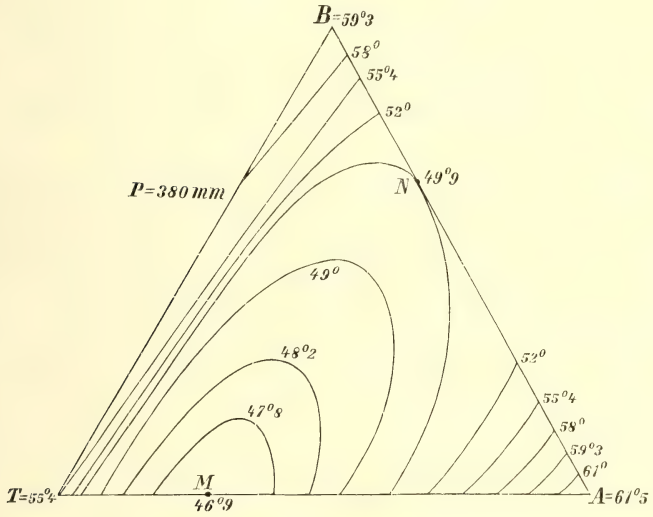


Fig. 6.

Considérons d'abord une température supérieure à 61,5°; à cette température tous les mélanges sont gazeux, et le champ vapeur occupe tout le triangle. Ce n'est que quand la température s'est abaissée jusqu'à 61,5° que le champ liquide apparaît, mais à cette température il se réduit encore au point A. A 61° le champ liquide n'occupe qu'une faible étendue, notamment la petite portion que la courbe 61° découpe du triangle. A 59,3° il s'est étendu davantage, et l'on voit apparaître en B une nouvelle portion de ce champ, limitée d'abord à ce point même. A 58° les deux portions du champ liquide sont devenues encore un peu plus grandes; à 55,4° la portion qui s'est développée à partir du point B passe par T, et à 49,9° les deux portions se fusionnent en N; à présent le champ liquide est constitué par la partie du triangle située à l'extérieur de la courbe 49,9°. A des températures plus basses

encore le champ liquide s'étend de plus en plus et à 46,9° il couvre le triangle tout entier.

Il y a moyen de représenter sur la fig. 5 une deuxième surface encore. Celle qui a été figurée fait connaître les points d'ébullition des mélanges liquides. Si l'on prend toutefois un mélange ternaire à l'état de vapeur et que l'on abaisse la température, on doit atteindre un point où le mélange commence à se condenser. Ce point, nous l'appellerons la température de condensation. Il est évident que pour tout mélange la température d'ébullition est plus basse que la température de condensation. Or, pour chaque mélange on peut maintenant porter sur l'axe t la température de condensation, et former ainsi une nouvelle surface, la surface de condensation.

Il résulte de ce qui précède que la surface de condensation doit être située au-dessus de celle des points d'ébullition, sauf évidemment en quelques points où les températures d'ébullition et de condensation coïncident. Tel est le cas pour les trois composantes et pour les deux mélanges binaires M' et N'.

Aux points T', B', A', M' et N' la surface de condensation touche donc la surface des points d'ébullition, mais partout ailleurs elle recouvre cette dernière.

Menons encore une fois, dans la fig. 5, un plan horizontal à une hauteur répondant à 49° p. ex. Ce plan coupe la surface des points d'ébullition suivant une courbe dont la projection est la courbe 49° de la fig. 6. Mais ce plan coupe aussi la surface de condensation, et l'on reconnaît aisément que la projection de cette deuxième intersection, la courbe de condensation, doit être située, dans la fig. 6, à l'intérieur de la région enveloppée par la courbe 49°. On reconnaît tout aussi aisément d'ailleurs que, tout comme la courbe de vaporisation, la courbe de condensation doit se terminer en deux points sur le côté TA. Quand on fait passer le plan horizontal par le point N' de la fig. 3, c. à d. par un point appartenant aux deux surfaces, on obtient deux intersections qui se touchent mutuellement en ce point. La courbe de condensation qui correspond à la courbe 49,9° de la fig. 6 touche donc cette dernière au point N.

Je ne m'occuperai pas davantage de ces particularités; pour plus de détails je renvoie à mes études théoriques antérieures.

Les deux figg. 5 et 6 se rapportent à une pression de 380 mm., pour d'autres pressions on obtient des figures semblables. Quand la pression s'élève, de sorte que les points d'ébullition des mélanges deviennent également plus élevés, tous les points de la fig. 5 se déplacent vers le haut, et les points M' et N' aussi se déplacent un peu. Pour une pression de 760 mm. les points M' et N' se sont rapprochés de l'axe At; la teneur en alcool des deux liquides binaires à point d'ébullition minimum s'est donc élevée. Il va de soi que les points T', B' et A' s'élèvent aussi, mais pas également vite; à 380 mm. le point A' est plus élevé que les deux autres, mais à 760 mm. le point A' est plus bas que B' et plus haut que T'. Le plan horizontal qui passe par A' dans ce dernier cas coupe la courbe limite $T'B'$, ce qui n'est pas le cas dans la fig. 5.

Dans les trois tableaux suivants 32, 33 et 34, on trouve les données permettant de construire les courbes de vaporisation pour des pressions de 200, 380 et 760 mm.

Tableau 32.

Courbes de vaporisation relatives à diverses températures et à une pression de 200 mm.

% C^6H^6	% CCl^4	% *Alc.*
	$T = 32^0$.	
0	±90	±10
	$T = 32,7^0$.	
0	98,0	2,0
22,9	64,1	±13,0
11,5	66,5	22,0
0	71,2	28,8
	$T = 33,4^0$.	
0	99,0	1,0
25,1	70,7	4,2
±37	±46	±17
18,2	50,8	31,0
9,7	56,3	34,0
0	64,4	35,6
	$T = 34,0^0$.	
0	99,4	0,6
25,7	72,1	2,2
42,2	52,4	5,4
29,5	36,5	34,0
16,1	44,9	39,0
8,8	50,7	40,5
0	59,0	41,0
	$T = 34,8^0$.	
0	99,8	0,2
26,0	72,8	1,2
43,6	54,2	2,2
72,4	21,6	6,0
±78	0	±22
45,5	13,5	41,0
24,1	29,9	46,0
14,0	39,0	47,0
7,8	45,0	47,2
0	53,2	46,8
	$T = 36,6^0$.	
0	99,9	0,1
26,1	73,1	0,8
44,1	54,7	1,2
75,0	22,4	2,6
94,4	0	5,6

% C^6H^6	% CCl^4	% *Alc.*
50,0	0	50,0
35,4	10,6	54,0
19,5	24,1	56,4
11,7	32,7	55,6
6,5	37,9	55,6
0	46,0	54,0
	$T = 38,5^0$.	
0	100	0
26,2	73,4	0,4
44,2	55,0	0,8
76,2	22,8	1,0
98,4	0	1,6
27,2	0	72,8
21,5	6,5	72,0
13,2	16,4	70,4
8,2	22,8	69,0
4,8	27,6	67,6
0	33,2	66,8
	$T = 42,2^0$.	
14,0	0	86,0
11,1	3,3	85,6
7,0	8,6	84,4
4,3	12,3	83,4
2,6	14,8	82,6
0	18,8	81,2
	$T = 45,0^0$.	
5,8	0	94,2
4,8	1,4	93,8
3,3	4,1	92,6
2,1	5,9	92,0
1,3	7,3	91,4
0	9,2	90,8

Tableau 33.

Courbes de vaporisation relatives à diverses températures sous une pression de 380 mm.

% C^6H^6	% CCl^4	% *Alc.*
	$T = 46,9^0$.	
0	±88	±12
	$T = 47,8^0$.	
0	97,4	2,6
±21,6	±60,4	±18
10,6	61,0	28,4
0	66,0	34,0
	$T = 48,2^0$.	
0	98,0	2,0
24,8	69,2	6,0
±36,1	±44,9	±19,0
18,2	51,0	30,8
9,5	54,7	35,8
0	61,4	38,6
	$T = 49,0^0$.	
0	98,6	1,4
25,5	71,3	3,2
41,5	51,5	7,0
27,5	34,1	38,4
15,0	41,8	43,2
8,2	47,4	44,4
0	55,2	44,8
	$T = 49,9^0$.	
0	98,8	1,2
25,8	72,2	2,0
43,4	53,8	2,8
70,1	20,9	9,0
±74	0	±26
43,9	13,1	43,0
22,8	28,2	49,0
12,8	35,8	51,4
7,1	41,1	51,8
0	48,8	51,2
	$T = 52,0^0$.	
0	99,2	0,8
26,0	73,0	1,0
44,0	54,6	1,4
75,0	22,4	2,6
95,4	0	4,6

% C^6H^6	% CCl^4	% *Alc.*	% C^6H^6	% CCl^4	% *Alc.*
33,6	0	66,4	13,2	4,0	82,8
26,2	7,8	66,0	8.5	10,5	81,0
15,4	19,0	65,6	5,2	14,6	80,2
9,2	25,8	65,0	3,1	17,9	79,0
5,4	31,4	63,2	0	21,8	78,2
0	37,0	63,0			
				$T = 58,0^0$.	
	$T = 55,4^0$.		8,6	0	91,4
0	100	0	6,9	2,1	91,0
44,5	55,3	0,2	4,5	5,5	90,0
76,2	22,8	1,0	2,8	7,8	89,4
98,6	0	1,4	1,6	9,4	89,0
16,6	0	83,4	0	12,0	88,0

Tableau 34.

Courbes de vaporisation relatives à diverses températures sous une pression de 760 mm.

% C^6H^6	% CCl^4	% *Alc.*	% C^6H^6	% CCl^4	% *Alc.*
	$T = 64,9^0$.		12,9	36,3	50,8
0	±84	±16	7,3	41,9	50,8
			0	50,2	49,8
	$T = 66,2^0$.			$T = 67,8^0$.	
0	96,4	3,6	0	98,0	2,0
24,2	67,8	8,0	25,4	71,0	3,6
±34,8	±43,2	±22	42,0	52,0	6,0
16,9	47,1	36,0	66,7	19,9	13,4
8,9	51,1	40,0	±68	0	±32
0	59,2	40,8	39,3	11,7	49,0
			21,0	26,0	53,0
	$T = 67,0^0$.		12,0	33,6	54,4
0	97,6	2,4	6,8	39,2	54,0
25,0	70,0	5,0	0	47,4	52,6
40,2	49,8	10,0			
24,8	30,8	44,4		$T = 69,0^0$.	
14,1	39,5	46,4	0	98,4	1,6
7,7	44,7	47,6	25,7	71,9	2,4
0	52,6	47,4	43,0	53,7	3,3
			72,1	21,5	6,4
	$T = 67,4^0$.		90,0	0	10,0
0	97,8	2,2	37,6	0	62,4
25,2	70,6	4,2	28,5	8,5	63,0
41,2	51,2	7,6	16,1	19,9	64,0
63,6	19,0	17,4	9,6	26,8	63,6
46,2	13,8	40,0	5,6	32,4	62,0
22,8	28,4	48,8	0	39,6	60,4

% C^6H^6	% CCl^4	% *Alc.*
	$T = 70{,}0^0$.	
0	98,8	1,2
25,8	72,4	1,8
43,5	54,1	2,4
73,6	22,0	4,4
93,2	0	6,8
30,4	0	69,6
23,3	6,9	69,8
13,7	16,9	69,4
8,2	22,9	68,8
4,8	28,2	67,0
0	34,0	66,0
	$T = 72{,}0^0$.	
0	99,2	0,8
26,0	72,8	1,2
43,9	54,5	1,6
75,1	22,5	2,4
96,2	0	3,8
19,4	0	80,6
15,1	4,5	80,4
9,4	11,6	79,0
5,8	16,2	78,0
3,4	19,8	76,8
0	24,4	75,6
	$T = 76{,}4^0$.	
0	100	0
44,4	55,2	0,4
75,9	22,7	1,4
98,2	0	1,8
4,2	0	95,8
3,6	1,0	95,4
2,2	2,6	95,2
1,4	3,8	94,8
0,9	4,9	94,2
0	6,8	93,2

Influence d'une troisième composante sur la tension de vapeur et le point d'ébullition de mélanges binaires.

Dans le système ternaire dont nous nous occupons, nous pouvons examiner ce qui se passe quand nous ajoutons la troisième composante à un des trois systèmes binaires.

Dans la suite, je représenterai simplement par *MBT* les mélanges binaires qui contiennent du benzène et du tétrachlorure, par *MBA* ceux qui contiennent du benzène et de l'alcool et enfin par *MTA* ceux qui se composent de tétrachlorure et d'alcool.

Examinons d'abord ce qui arrivera quand on ajoute de l'alcool au mélange *MTB* à température constante, p. ex. à 66°. Nous en avons déjà parlé plus haut, puisque c'est de ces déterminations que nous avons déduit les figures 3 et 5. Nous allons maintenant déduire inversement les phénomènes de la fig. 3, d'où nous déduirons d'ailleurs ce qui se passe quand nous ajoutons une troisième composante à un des autres mélanges binaires.

Les liquides composés du mélange *MTB* et d'alcool sont représentés

dans le triangle par les points d'une droite passant par A; il est évident que la direction de cette droite dépend de la composition du mélange binaire MTB. Soit Ax (fig. 3) cette droite. Les tensions de vapeur de ces liquides s'obtiennent de la manière suivante. Menons par Ax un plan vertical xAP; ce plan coupe la surface de tension suivant une courbe $A'x'$. La courbe $A'x'$ est la courbe de tension de vapeur des liquides de la droite Ax. La figure fait voir qu'au commencement la tension du mélange MTB s'élève par l'addition d'alcool; elle atteint un maximum et diminue ensuite. Faisons maintenant tourner le plan vertical autour de l'axe AP; comme cas extrêmes il peut coïncider avec les deux plans limites TAP et BAP. Dans chacune de ses positions, le plan vertical coupe la surface de tension suivant une courbe dont la concavité est tournée vers le bas et qui présente un maximum. Nous trouvons ainsi que par addition d'alcool à un des mélanges binaires MTB la tension de vapeur est augmentée d'abord, atteint un maximum et est diminuée ensuite. Tel est encore le cas dans les deux cas limites où le mélange binaire MTB est devenu soit du benzène pur, soit du tétrachlorure pur.

On peut conclure les mêmes circonstances de la fig. 4. Menons-y aussi une droite passant par A. Dans le cas limite où cette droite coïncide avec BA, l'addition d'alcool augmente la tension de vapeur de 477 à 712 mm., et l'abaisse ensuite jusqu'à 462 mm. Dans l'autre cas limite, où la droite coïncide avec le côté TA, on constate d'abord une augmentation de tension de 544 à 789 mm., puis un abaissement jusqu'à 462 mm. Dans tous les autres cas on obtient des phénomènes analogues, puisqu'en partant d'un point du côté TB on coupe d'abord des courbes de vaporisation relatives à des tensions plus élevées, puis des courbes de tension plus basse. Quant aux maxima de tension qui se présentent chez les courbes de tension, on peut les trouver au moyen de la fig. 4. Menons dans cette figure une droite passant par A et touchant p. ex. la courbe de vaporisation 750. La courbe de tension qui correspond à cette droite doit aussi présenter un maximum de 750 mm. Le liquide qui a cette tension maxima n'a cependant pas un point d'ébullition constant, comme cela est le cas pour les deux liquides analogues des mélanges binaires MBA et MTA; cela provient de ce que la vapeur et le liquide n'ont pas la même composition. On le reconnaît aisément en remarquant que la courbe de condensation qui correspond à la courbe 750 n'a aucun point de commun avec cette dernière.

Si l'on veut connaître l'influence de l'alcool sur les points d'ébullition sous pression constante des mélanges binaires MTB, on doit recourir à la fig. 5, qui se rapporte à la pression de 380 mm. Si l'on mène notamment des plans par l'axe At, ces plans coupent la surface des points d'ébullition suivant des courbes qui tournent leur convexité vers le bas; l'addition d'alcool produit donc d'abord un abaissement, puis une élévation du point d'ébullition. On peut le déduire également de la fig. 6.

Demandons-nous à présent ce qui arrivera quand on ajoute du benzène au mélange binaire MTA, la température restant constante. Si nous choisissons une température de 66°, nous pouvons de nouveau recourir à la fig. 3. Nous devons alors mener des plans par l'axe BP et déterminer leurs intersections avec la surface de tension; considérons d'abord les cas limites. Quand le plan vertical coïncide avec le plan limite ABP, on obtient la courbe de tension $B'A'$, présentant un maximum, mais quand il coïncide avec le plan limite TBP, on obtient la courbe $T'x'B'$ qui ne présente ni maximum ni minimum. Entre ces deux limites on doit évidemment observer des cas de transition. Laissons tourner le plan vertical en allant de la position PBA à PBT. Aussi longtemps qu'il reste dans le voisinage du plan limite PBA, la fig. 3 nous apprend que la courbe d'intersection présente un maximum; mais l'extrémité de cette courbe d'intersection qui est située sur la courbe limite $A'M'T'$ se relève, ce qui fait que le maximum se déplace vers le plan limite PTA. Finalement ce maximum disparaît et l'on obtient des courbes d'intersection sans maximum; à partir de B' elles montent rapidement. Nous voyons d'après cela que l'influence de l'addition de benzène sur la tension de vapeur du mélange binaire varie avec la composition du mélange binaire lui-même. Quand le mélange MTA contient beaucoup d'alcool, on observe une augmentation de tension, mais s'il en contient peu on observe une diminution.

On le reconnaît tout aussi aisément à la fig. 4. Menons une droite par B et déplaçons-nous suivant cette droite à partir du côté AT vers B. Si la droite est voisine du côté BT on coupe successivement des courbes de vaporisation dont la pression devient de plus en plus basse; mais si la droite est près du côté BA du triangle, on coupe d'abord des courbes de vaporisation sous pression plus élevée, puis sous pression plus basse. On voit donc de cette façon encore que la composition du

mélange binaire *MTA* détermine si l'addition de benzène produit une augmentation ou une diminution de tension.

Ces circonstances, je les ai d'ailleurs vérifiées directement par l'expérience; j'ai formé notamment des mélanges ternaires composés de benzène et du mélange binaire *MTA* où le rapport $CCl^4 : C^2H^5OH$ était 43,87 : 56,13. Pour chacun de ces mélanges ternaires j'ai déterminé la tension de vapeur. J'ai fait la même chose pour une seconde série de mélanges, composés des benzène et du mélange *MTA* avec le rapport $CCl^4 : C^2H^5OH = 76,69 : 23,31$.

Ces déterminations sont communiquées dans les tableaux suivants 35 et 36. Ces tableaux permettent de nouveau de dessiner, pour chaque mélange, une courbe représentant comment la tension de vapeur varie avec la température. On en peut déduire de nouveau, pour chaque mélange, la tension qui correspond à une température déterminée.

Les tableaux 37 et 38 donnent de même les tensions pour 34,8, 50, 60 et 66°.

Tableau 35.

Tensions de vapeur de mélanges ternaires avec la proportion $CCl^4 : C^2H^5OH = 76,69 : 23,31$.

0 % C^6H^6.

T	30,1	34,5	38,2	42,35	45,9	49,0	51,8	54,4	56,7	59,3	62,6	64,7
P	180	220	260	310	360	410	460	510	460	620	700	755,5

13,52 % C^6H^6.

T	32,55	37,6	41,85	45,4	49,3	52,1	54,7	57,0	59,7	62,6	65,15
P	199	250	300	350	410	460	510	560	620	690	756

23,45 % C^6H^6.

T	33,7	38,75	42,85	46,45	49,5	52,4	55,0	57,3	60,1	63,1	65,35
P	207	260	310	360	410	460	510	560	620	695	753

37,0 % C^6H^6.

T	32,9	38,4	42,6	46,3	49,55	52,4	55,1	58,0	60,8	63,65	66,7
P	196	250,5	300	350	400	450	500	560	620	689,5	770

50,63 % C^6H^6.

T	33,6	38,0	42,3	46,1	49,5	52,4	55,15	58,1	61,4	64,35	67,4
P	198	240	290,5	340	390	440	490	550	620	690	769

66,91 % C^6H^6.

T	33,6	38,75	43,2	47,7	51,05	54,0	56,7	59,7	63,1	66,0	68,8
P	191	240	290	350	400	450	500	560	630	700	772

79,49 % C^6H^6.

T	34,3	39,7	44,2	48,1	51,6	54,7	57,5	60,8	64,2	67,25	70,4
P	190	240,5	290	340	390	440	490	550	620	690	769

89,7 % C^6H^6.

T	33,7	40,3	45,2	50,1	53,7	57,0	60,0	63,4	67,0	70,2	73,6
P	174	230	280	340	390	440	490	550	620	690	771,5

95,29 % C^6H^6.

T	34,4	41,3	46,5	51,8	55,5	59,0	62,1	65,6	69,3	72,5	76,1
P	167	220	270	330	380	430,5	480	540	610	680	765

Tableau 36.

Tensions de vapeur de mélanges ternaires avec la proportion $CCl^4 : C^2H^5OH = 43,87 : 56,13$.

0 % C^6H^6.

T	33,85	40,0	44,5	48,1	51,4	54,2	56,85	59,85	62,9	65,6	68,3
P	179	237,5	290	340	390	440	490	550	620	690	764,5

7,20 % C^6H^6.

T	34,1	39,5	43,75	47,4	50,6	53,5	56,1	59,0	62,1	64,95	67,6
P	188	240	290,5	340	390	440	490	550	620	690	664

13,16 % C^6H^6.

T	33,8	38,0	42,45	46,2	49,5	52,5	55,2	58,1	61,35	64,55	67,1
P	190	230	280	330	380	430	480	540	610	690	759

19,77 % C^6H^6.

T	33,7	37,7	42,2	45,9	49,25	52,25	54,95	57,9	61,1	64,4	67,1
P	192	230	281	330	380	430	480	540	610	690	766

30,42 % C^6H^6.

T	33,7	38,3	42,6	46,35	49,6	52,6	55,25	58,15	61,35	64,2	66,9
P	195,5	240,5	290	340	390	440	490	550	620	690	763,5

43,75 % C^6H^6.

T	33,6	38,3	42,6	46,3	49,65	52,55	55,25	58,15	61,4	64,2	67,25
P	195	240	290	340	390	440	490	550	620	690	772

62,59 % C^6H^6.

T	33,5	38,1	42,1	46,0	49,3	52,3	55,05	58,0	61,3	64,7	67,75
P	192,5	236	280	331	380	430	480	540	610	690	772

75,69 % C^6H^6.

T	33,5	37,9	42,4	46,3	49,7	52,8	55,55	58,55	61,9	65,3	68,1
P	189	230	280	330	380	430	480	540	610	690	763,5

84,87 % C^6H^6.

T	31,15	39,0	43,85	47,7	51,1	54,2	57,0	60,1	63,35	66,35	69,0
P	181	235	290	340	390	440	490	550	620	690	756

94,04 % C^6H^6.

T	33,6	39,7	44,5	48,55	52,2	55,45	58,35	61,85	65,3	68,55	72,1
P	177	230	280	330	380	430	480	540	610	680	763

97,19 % C^6H^6.

T	34,0	40,75	45,9	50,2	54,9	58,2	61,5	64,9	68,5	71,8	75,1
P	166	220	270	320	381	430	480	540	610	680	755

Tableau 37.

Tensions de vapeur de mélanges ternaires avec la proportion $CCl^4 : C^2H^5OH = 76,69 : 23,31$.

% C^6H^6	34,8°	50°	60°	66°
0	223	427	637	789
13,25	220	423	628	776
23,45	217	419	617	768
37,0	213	407	602	751
50,63	209	397	589	731
66,91	201	383	566	700
79,49	194	366	535	661
89,70	182	338	490	660
95,29	170	308	446	546
100	147	271	389	477

Tableau 38.

Tensions de vapeur de mélanges ternaires avec la proportion $CCl^4 : C^2H^5OH = 43,87 : 56,13$.

% C^6H^6	34,8°	50°	60°	66°
0	187	369	554	700
7,2	194	381	571	721
13,16	199	388	581	729
19,77	202	392	586	735
30,42	205	395	589	738
43,75	205	395	589	738
62,59	203	391	583	724
75,69	200	385	570	708
84,87	194	373	548	681
94,04	185	349	509	625
97,19	172	317	457	562
100	147	271	389	477

On voit par le tableau 37 que la tension s'abaisse (à 34,8, 50, 60 et 66°) quand on ajoute du benzène au mélange binaire *MTA* à 23,31 % d'alcool. Mais, quand le mélange binaire *MTA* contient 56,13 %

d'alcool, l'addition de benzène commence par augmenter la tension de vapeur, comme on le reconnaît au tableau 38.

Nous comprenons mieux les phénomènes en dessinant dans une même figure les diverses courbes de tension du système MTA + benzène. Dans la fig. 7 j'ai porté les tensions en ordonnées et en abscisses les teneurs des liquides en benzène. La courbe 23,31 fait connaître les tensions du système formé de benzène + MTA, la teneur en alcool de ce dernier mélange étant 23,31 %; la courbe 56,13 se rapporte aux systèmes pour lesquels la teneur en alcool des mélanges binaires MTA est 56,13 %. Les deux autres courbes sont les courbes limites c.à d. que $A'B'$ ou 100 est la courbe de tension du système alcool + benzène et la courbe 0 représente le système tétrachlorure + benzène.

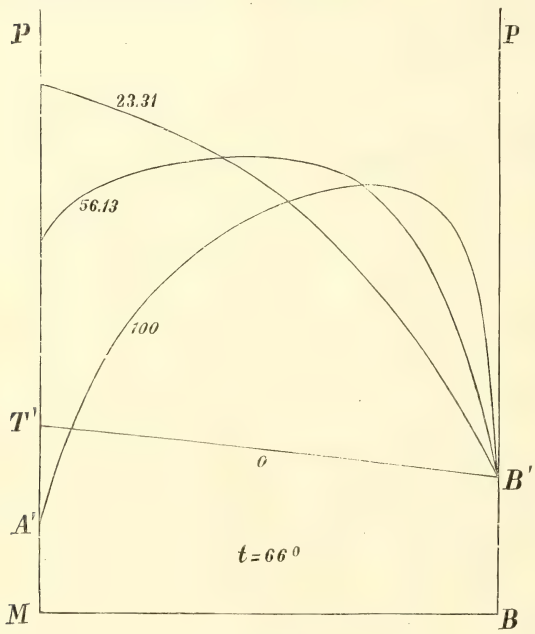


Fig. 7.

Comparons maintenant la fig. 7 avec la fig. 3. A cet effet menons dans cette dernière encore une fois un plan vertical par BP. Supposons d'abord que ce plan coïncide avec le plan limite TBP; la courbe d'intersection est alors 0 ou $T'B'$ (fig. 7). Si l'on fait tourner quelque peu le plan vertical, l'extrémité de la courbe d'intersection sur l'axe MP (fig. 7) se relève, mais il ne se présente pas encore un maximum de tension. Quand le plan vertical a tourné jusqu'à correspondre à un mélange binaire MTA avec 23,31 % d'alcool, on obtient la courbe 23,31 de la fig. 7. Cette courbe-là non plus n'a pas encore de maximum. Continuons à faire tourner le plan, de manière à augmenter la teneur en alcool des mélanges binaires MTA; alors les courbes d'intersection changent de forme. L'extrémité sur l'axe MP s'abaisse évi-

demment, quand le plan vertical de la fig. 3 a franchi le point M', et l'on obtient alors, pour une teneur en alcool de 56,13 % du mélange binaire MTA, la courbe 56,13 de la fig. 7. Cette courbe présente un maximum de tension. Par une nouvelle rotation du plan vertical les courbes conservent leur maximum; celui-ci se déplace vers l'axe BP à mesure que l'extrémité sur l'axe MP se rapproche de A'. Enfin, quand le plan vertical coïncide avec le plan limite ABP, on obtient la courbe 100 ou $A'B'$.

D'une manière analogue on peut déduire de la fig. 5 quelle est l'influence d'une addition de benzène sur les points d'ébullition des mélanges binaires MTA. Pour trouver cette influence on doit de nouveau mener un plan vertical par l'axe Bt et déterminer son intersection avec la surface des points d'ébullition. Quand ce plan vertical coïncide, comme cas limite, avec le plan limite tBT ou tBA, on obtient évidemment les courbes limites $B'T'$ ou $B'A'$. La dernière courbe présente un minimum, mais pas la première. Si l'on fait tourner le plan vertical de la position tBA dans la position tBT, on obtient ainsi tout d'abord des courbes d'intersection avec un point d'ébullition minimum, puis viennent des courbes sans minimum. Si le mélange binaire MTA ne contient que peu d'alcool, l'addition de benzène élève son point d'ébullition; mais s'il en contient beaucoup c'est le contraire qui a lieu. Les déterminations des tableaux 35 et 36 permettent de déterminer deux de ces courbes d'intersection, obtenues notamment quand le plan vertical a une position correspondant à un mélange binaire MTA avec 23,31 ou 56,13 % d'alcool. Les tableaux 39 et 40 font connaître les points d'ébullition de ces mélanges sous des pressions de 200, 380 et 760 mm.

Tableau 39.

Points d'ébullition des mélanges ternaires avec la proportion $CCl^4 : C^2H^5OH = 76,69 : 23,31$.

% C^6H^6	200 mm.	380 mm.	760 mm.
0	32,3°	47,2°	64,9°
13,52	32,6	47,5	65,3
23,45	32,9	47,8	65,6
37,0	33,4	48,3	66,3
50,63	33,9	48,9	67,1
66,91	34,8	49,8	68,4

% C^6H^6	200 mm.	380 mm.	760 mm.
79,49	35,5	50,9	70,0
89,70	37,0	53,0	73,1
95,29	38,9	55,5	75,9
100	42,2	59,3	80,3

Tableau 40.

Points d'ébullition des mélanges ternaires avec la proportion $CCl^4 : C^2H^5OH = 43,87 : 56,13$.

% C^6H^6	200 mm.	380 mm.	760 mm.
0	36,2°	50,7°	68,1°
7,20	35,5	49,9	67,5
13,16	34,9	49,5	67,1
19,77	34,6	49,25	66,9
30,42	34,2	48,9	66,8
43,75	34,2	48,9	66,8
62,59	34,5	49,3	67,3
75,69	34,8	49,7	68,0
84,87	35,5	50,4	69,2
94,04	36,5	52,2	71,9
97,19	38,5	54,8	75,4
100	42,2	59,3	80,3

Conformément à ce qui précède, ces tableaux nous apprennent que le point d'ébullition s'élève quand on ajoute du benzène à un mélange binaire *MTA* contenant 23,31 % d'alcool, et qu'il s'abaisse dans le cas où le mélange binaire contient 56,13 % d'alcool.

Enfin, on pourrait encore se demander quelle est l'influence d'une addition de tétrachlorure de carbone sur les points d'ébullition ou les tensions de vapeur des mélanges binaires benzène-alcool. Je laisse au lecteur le soin de trouver cette influence à l'aide des figg. 3—7.

Dans un travail antérieur [1]) j'ai examiné, à un point de vue théorique, l'influence de substances étrangères sur la tension de vapeur ou le point d'ébullition de mélanges binaires. Supposons que le liquide binaire contienne, sur 1 moléc. gr. de A, x_1 mol. gr. de B et qu'on y ajoute y_1 mol. gr. de C.; soit: 1 mol. gr. A, x mol. gr. B, y mol. gr. C

[1]) Ces *Archives*, (2), 7, 251, 1902.

la composition de la vapeur. Si les quantités de la troisième composante (c. à d. y et y_1) sont infiniment petites on a, à température constante:

$$\frac{dP}{dy_1} = \left(\frac{y}{y_1} - 1\right)\frac{RT}{\Delta V} + (x - x_1)\frac{RT}{\Delta V}\cdot\frac{\partial^2 x_1}{\partial x_1 \partial y_1}. \tag{1}$$

Cette équation détermine donc la variation dP de la tension de vapeur, produite par l'addition d'une quantité dy_1 de la troisième composante.

Mais si l'on représente par

$1 - x_1 - y_1$ mol. gr. A, x_1 mol. gr. B et y_1 mol. gr. C

la composition du liquide, et par

$1 - x_2 - y_2$ mol. gr. A, x_2 mol. gr. B et y_2 mol. gr. C

celle de la vapeur, on trouve

$$\left.\begin{aligned}\frac{V_{2.1}}{RT}\cdot\frac{dP}{dy_1} = (y_2 - y_1)\left\{\frac{1}{y_1(1-y_1)} + \mu''_{y_1} + x_0\mu''_{x_1y_1}\right\} + \\ + (x_2 - x_1)\left\{\mu''_{x_1y_1} - x_0\mu''_{x_1}\right\}\end{aligned}\right\} \tag{2}$$

une équation qui a déjà été déduite par M. van der Waals [1]). Il est évident que l'équation (1) peut être transformée en (2).

Dans mon travail théorique antérieur j'ai donné la discussion de l'équation (1); je vais maintenant m'occuper de (2). Cette équation contient encore x_0; cela provient de ce que je représente par $1-x_0$ mol. gr. A et x_0 mol. gr. B la composition du mélange binaire quand la troisième composante fait encore défaut. Lorsque y_2 et y_1 sont très petits, ce qui est le cas lorsqu'on n'ajoute que de très petites quantités de la composante C, l'équation (2) devient:

$$\frac{V_{2\cdot1}}{RT}\cdot\frac{dP}{dy_1} = \frac{y_2 - y_1}{y_1(1-y_1)} + (x_2 - x_1)\left\{\mu''_{x_1y_1} - x_0\mu''_{x_1}\right\}, \tag{3}$$

où x_2 et x_1 sont maintenant les valeurs que l'on aurait si le mélange ne contenait pas encore la troisième composante.

Si l'on ajoute une substance étrangère à un corps simple on a, comme on sait,

$$\frac{V_{2\cdot1}}{RT}\cdot\frac{dP}{dy_1} = \frac{y_2 - y_1}{y_1(1-y_1)}. \tag{4}$$

---

[1]) Ces *Archives*, (2), 7, 436, 1902.

Cette formule n'est donc plus applicable quand on remplace la substance simple par un mélange binaire; on doit alors faire usage de la formule (3) et l'on déduit de là que la valeur de $\frac{dP}{dy_1}$ ne dépend pas seulement de y_2 et y_1, mais encore de la composition du mélange binaire.

Figurons-nous que nous ayons ajouté la nouvelle composante à un mélange binaire $(1-x_0, x_0)$ et que nous connaissions les concentrations de cette composante dans le liquide (y_1) et dans la vapeur (y_2). En calculant $\frac{dP}{dy_1}$ au moyen de (3) ou de (4) nous trouverions des valeurs différentes.

On pourrait se figurer le cas où $\frac{dP}{dy_1}$, calculé au moyen de (4), fût très petit et positif p. ex.; on en conclurait une très faible augmentation de pression; mais si l'on suppose que $(x_2-x_1)(\mu''_{x_1y_1}-x_0\mu''_{x_1})$ soit négatif et un peu plus grand que $\frac{y_2-y_1}{y_1(1-y_1)}$, $\frac{dP}{dy_1}$ tiré de (3) serait négatif et l'on aurait une faible diminution de pression.

Il se peut donc parfaitement que, même si l'équation (4) donne des valeurs approximativement exactes en général, au lieu de la faible augmentation de pression que l'on déduirait de (4), on observe une petite diminution, comme l'exige la formule (3).

Il existe quelques cas où l'équation (3) est absolument d'accord avec (4), notamment quand $x_2-x_1=0$. Tel est déjà le cas quand $x_1=x_2=0$ et quand $x_1=x_2=1$; mais alors on a affaire à un corps pur et non à un mélange binaire. Mais il peut arriver que l'on ait $x_2-x_1=0$ pour un mélange binaire, savoir quand le liquide et la vapeur ont même composition, c. à d. dans les cas de maximum ou de minimum de tension de vapeur. Si l'on ajoute la nouvelle composante à un pareil mélange, la relation (4) est vérifiée.

Puisque la formule (4) donne des valeurs approximativement exactes, j'en ferai usage dans les considérations suivantes. Prenons un mélange binaire *MTA* et ajoutons-y du benzène. Nous venons de voir que, si la teneur en alcool est faible, la tension de vapeur s'abaisse; elle s'élève au contraire quand le mélange *MTA* contient beaucoup d'alcool (voir les figg. 3 et 7).

Il faut donc dans ce cas que $\frac{y_2-y_1}{y_1(1-y_1)}$ change de signe; or, quand

la teneur en alcool est faible, cette expression est négative et elle est positive quand cette teneur est forte. Mais, si y_1 est très petit, on a approximativement

$$\frac{V_{2\cdot 1}}{RT} \cdot \frac{dP}{dy_1} = \frac{y_2}{y_1} - 1. \tag{5}$$

Appliquons cette formule (5) au cas extrême où l'on ajoute du benzène à du tétrachlorure de carbone pur; d'après la fig. 3 la tension est alors diminuée. En vertu de (5) on doit donc avoir $y_2 < y_1$, c. à d.: si l'on ajoute un peu de benzène à du tétrachlorure de carbone, la proportion de benzène doit être plus faible dans la vapeur (y_2) que dans le liquide y_1. Et si nous appliquons la formule (5) au cas extrême où l'on ajoute du benzène à de l'alcool éthylique pur, on doit observer une augmentation de pression d'après la fig. 3. On doit donc avoir, dans ce cas, $y_2 > y_1$ en vertu de (5), c. à d. que la concentration du benzène doit être plus élevée dans la vapeur (y_2) que dans le liquide (y_1). Mettons que la composition du mélange binaire MTA soit: $1 - x_0$ mol. gr. de tétrachlorure et x_0 mol. gr. d'alcool. Pour $x_0 = 0$ on a donc, d'après ce qui précède, $\frac{y_2}{y_1} < 1$ et pour $x_0 = 1$ $\frac{y_2}{y_1} > 1$. Il suit de là que $\frac{y_2}{y_1}$ est une fonction de x_0, c. à d. de la composition du mélange binaire, et nous trouvons que, à mesure que x_0 passe de 0 à 1, $\frac{y_2}{y_1}$ passe d'une valeur inférieure à 1 à une valeur supérieure.

Il faut donc que, pour une valeur déterminée de x_0, $\frac{y_2}{y_1}$ devienne $= 1$. La relation (5) nous apprend qu'en même temps $\frac{dP}{dy_1} = 0$. Cela veut dire que, si l'on ajoute du benzène à ce mélange particulier MTA, sa tension de vapeur ne change pas. Si l'on prend toutefois la formule (3), on trouve que $\frac{dP}{dy_1}$ n'est pas nul, mais que l'on a:

$$\frac{V_{2\cdot 1}}{RT} \frac{dP}{dy_1} = (x_2 - x_1)\,(\mu''_{x_1 y_1} - x_0 \mu''_{x_1}), \tag{6}$$

dont la valeur est en général différente de zéro. Mais, si le second membre de (6) est assez petit, on a que $\frac{dP}{dy_1} = 0$ pour une valeur de $\frac{y_2}{y_1}$

peu différente de l'unité; alors il faut évidemment que les deux termes du second membre de l'équation (3) aient des signes contraires.

Menons donc par l'axe BP (fig. 3) un plan vertical de telle manière que la courbe d'intersection ait, au point où elle aboutit au plan limite PTA, une tangente horizontale. Cette courbe d'intersection correspond à un certain mélange binaire MTA, et on reconnaît à la fig. 7 que la teneur en alcool de ce mélange doit être comprise entre 23,31 et 56,13 %. Si l'on ajoute du benzène à ce mélange binaire, la tension de vapeur ne changera pas, et la concentration du benzène sera à peu près la même dans la vapeur que dans le liquide.

Menons le plan vertical par le point M' de la fig. 3. Il résulte alors de la forme de la courbe d'intersection que la tension de vapeur s'abaisse quand on ajoute du benzène à ce mélange binaire MTA. On peut aussi s'en convaincre aisément à l'aide de la fig. 7; cette figure fait voir, en effet, que pour des mélanges binaires dont la teneur en alcool est plus petite que 23,31% (et il en est évidemment de même, jusqu'à un certain point, pour des teneurs plus élevées) la tension s'abaisse par l'addition de benzène. Le point M' de la fig. 3 correspond à une concentration d'alcool de 20 %; il doit donc se produire un abaissement de la tension de vapeur.

Appliquons encore une fois la formule (3) à ce cas. Comme le point M' de la fig. 3 correspond à un liquide binaire avec tension maxima, le liquide et la vapeur doivent avoir même composition. On a donc $x_1 = x_2$. Il s'ensuit que le second terme du second membre de l'équation (3) disparaît, et cette équation devient identique avec (4). Puisque $\frac{dP}{dy_1}$ est négatif, la tension de vapeur étant abaissée, on doit avoir $y_2 < y_1$.

On voit ainsi que: si l'on ajoute du benzène au mélange binaire MTA dont la tension de vapeur est maxima, cette tension est abaissée et la concentration du benzène est plus faible dans la vapeur (y_2) que dans le liquide (y_1).

Nous avons considéré plus haut le cas où l'on ajoute une petite quantité de benzène à un mélange binaire MTA, composé de $1-x_0$ mol. gr. de tétrachlorure et x_0 mol. gr. d'alcool. Supposons que la composition de la vapeur binaire soit $(1-x_2)_0$ mol. gr. de tétrachlorure et $(x_2)_0$ mol. gr. d'alcool. Quand on y ajoute du benzène, la composition du liquide devient $1-x_1-y_1$ mol. gr. de tétrachlorure, x_1 d'alcool et y_1 de benzène, tandis que celle de la vapeur est $1-x_2-y_2$ mol. gr. de tétrachlo-

rure, x_2 d'alcool et y_2 de benzène. Puisque le rapport des quantités de tétrachlorure et de carbone n'est pas modifié dans le liquide, on doit avoir :

$$\frac{x_1}{1 - x_1 - y_1} = \frac{x_0}{1 - x_0}.$$

Dans la vapeur, au contraire, ce rapport sera modifié par l'addition de benzène. Ce rapport est exprimé par $\frac{x_2}{1 - x_2 - y_2}$ et doit être considéré comme une fonction de y_1. Pour $y_1 = 0$ il prend la valeur $\frac{(x_2)_0}{(1 - x_2)_0}$.

Dans les liquides qui appartiennent aux courbes d'intersection que nous venons de considérer, le rapport des composantes tétrachlorure et alcool est toujours le même, mais dans les vapeurs de ces liquides ce rapport change avec la concentration du benzène. Si l'on considère donc, dans la fig. 3, une courbe d'intersection de la surface de tension des liquides avec un plan vertical passant par l'axe AP, les vapeurs de ces liquides donneront une courbe qui ne sera pas située dans le même plan.

Je n'ai considéré jusqu'ici que le cas où l'on ajoute du benzène au mélange MTA; on pourrait considérer encore les deux autres cas, dont l'un consiste dans l'addition d'alcool à un mélange binaire MTB et l'autre dans l'addition de tetrachlorure à MBA. D'ailleurs, au lieu d'examiner quelle est l'influence de l'addition d'une nouvelle composante à un mélange binaire sur la tension de vapeur, la température restant constante, on pourrait chercher ce qui arrive avec le point d'ébullition sous pression constante. Mais j'abandonne tout cela au lecteur.

Leyde, Laboratoire de Chimie inorganique de l'Université.

CONSIDÉRATIONS SUR L'INDUCTION UNIPOLAIRE
ET LES ÉQUATIONS FONDAMENTALES DE L'ÉLECTROMAGNÉTISME,

PAR

J. A. VOLLGRAFF.

---

§ 1. Les phénomènes de la rotation électromagnétique et de l'induction unipolaire ont fait en ces derniers temps l'objet de plusieurs recherches expérimentales et théoriques. M. E. HAGENBACH [1]) et quelques autres physiciens allemands se sont servis, pour les expliquer, des théories d'AMPÈRE, de GRASSMANN, de F. E. NEUMANN et de HELMHOLTZ. Je laisserai de côté les discussions relatives à ces théories, qui toutes supposent l'action à distance [2]).

HERTZ, dans ses mémoires justement célèbres [3]), se borne à donner une description simple des phénomènes électromagnétiques. Remarquons dès à présent que cette description, de l'aveu de HERTZ lui-même, est *trop* simple. Ses équations supposent l'existence d'une vitesse unique en chaque point; or les phénomènes optiques — aberration, entraînement partiel des ondes lumineuses — montrent qu'il y a lieu de distinguer entre le mouvement de la matière et celui de l'éther. D'autres expériences de date récente tendent à la même conclusion. Sous ce rapport, il faut citer le travail de M. EICHENWALD [4]).

---

[1]) „Der elektromagnetische Rotationsversuch und die unipolare Induktion", *Ann. d. Phys.* 4. 1901.

[2]) Le lecteur hollandais qui s'intéresse à l'application de ces théories auxdits phénomènes pourra consulter ma thèse: „Over de theorie der electromagnetische draaiingen en der unipolaire inductie". Leyde, 1903.

[3]) „Ueber die Grundgleichungen der Elektrodynamik für ruhende Körper", 1890. — „Ueber die Grundgleichungen der Elektrodynamik für bewegte Körper", 1890.

[4]) „Ueber die magnetischen Wirkungen bewegter Körper im elektrostatischen Felde", *Ann. d. Phys.*, 11, 1903.

M. EICHENWALD fait ressortir avec beaucoup de raison le parallélisme qui existe entre l'effet magnétique du mouvement des corps dans le champ électrostatique d'une part, et les phénomènes de l'induction unipolaire d'autre part [1]). Il est donc tout naturel de supposer que les expériences sur l'induction unipolaire pourront, elles aussi, nous apprendre quelque chose sur la vraie forme des équations fondamentales.

§ 2. Je me servirai d'abord des équations de HERTZ telles qu'il les a données. Soient $\mathfrak{E}$ la force électrique, $\mathfrak{H}$ la force magnétique, $\mathfrak{K}$ la polarisation magnétique, $\mathfrak{B}$ l'induction magnétique, I l'aimantation, $\mathfrak{D}$ le déplacement diélectrique (HERTZ appelle $4\pi\mathfrak{D}$ la polarisation électrique), $\mathfrak{C}$ le courant total, $\mathfrak{J}$ le courant de conduction, v la vitesse par rapport à un espace considéré comme immobile. Toutes les grandeurs sont exprimées en unités électromagnétiques [2]). Les équations fondamentales sont

$$\int \mathfrak{H}_s\, ds = 4\pi \int \mathfrak{C}_n\, d\sigma, \tag{1}$$

$$\int \mathfrak{E}_s\, ds = -\frac{d}{dt}\int \mathfrak{K}_n\, d\sigma. \tag{2}$$

Dans ces équations $d\sigma$ est un élément d'une surface quelconque ayant pour contour une ligne fermée s. Les directions positives de s et de la normale n à la surface σ, en un point très-voisin du contour, sont liées entre elles par la règle du tire-bouchon. La ligne s et la surface σ sont entraînées par la matière ou, si la matière est absente, par l'éther seul.

Si l'on ne considère que de la matière isotrope, la polarisation magnétique est $\mu\mathfrak{H}$, μ étant 1 dans l'éther. De même le déplacement diélectrique est $\frac{K}{4\pi}\mathfrak{E}$, où K a dans l'éther la valeur $K_0 = \frac{1}{9}.10^{-20}$. En supposant qu'il n'y ait pas de force électromotrice interne (chimique ou

---

[1]) „Zum Schluss will ich noch bemerken, dass ganz analoge Gesetze auch für die Bewegung der Körper im magnetischen Felde gelten müssen". — L'assertion suivante: „Nur haben wir keinen wahren Magnetismus" n'est vraie que si l'on appelle, contrairement à la terminologie de HERTZ (voir § 2), „wahren Magnetismus" une quantité proportionnelle à la divergence du vecteur $\mathfrak{B}$.

[2]) Il faut bien reconnaître avec M. HEAVISIDE („Electromagnetic Theory" I § 90) qu'il vaudrait mieux adopter d'autres unités, de manière à faire disparaître de beaucoup d'équations le facteur encombrant 4π.

autre) on peut écrire $\mathfrak{J} = \lambda \mathfrak{E}$, où $\lambda = 0$ dans l'éther. Le courant $\mathfrak{C}$, dont la distribution est solénoïdale, se compose du courant de conduction et d'un courant de déplacement diélectrique. Au lieu de l'équation (1) on peut donc écrire

$$(3) \qquad \int \mathfrak{H}_s ds = 4\pi \int \mathfrak{J}_n d\sigma + 4\pi \frac{d}{dt} \int \mathfrak{D}_n d\sigma.$$

La charge électrique par unité de volume est

$$(4) \qquad \rho = \frac{\partial \mathfrak{D}_x}{\partial x} + \frac{\partial \mathfrak{D}_y}{\partial y} + \frac{\partial \mathfrak{D}_z}{\partial z} = Div\, \mathfrak{D},$$

et la charge magnétique par unité de volume est

$$(5) \qquad m = \frac{1}{4\pi} Div\, \mathfrak{K}.$$

La charge électrique par unité de surface est

$$(4') \qquad \rho_\sigma = \mathfrak{D}_{n_1} + \mathfrak{D}_{n_2} = Div_\sigma\, \mathfrak{D},$$

la normale n_1 étant prise du côté du milieu 1 et la normale n_2 du côté du milieu 2. De même

$$(5') \qquad m_\sigma = \frac{1}{4\pi} (\mathfrak{K}_{n_1} + \mathfrak{K}_{n_2}) = \frac{1}{4\pi} Div_\sigma\, \mathfrak{K}$$

est la charge magnétique par unité de surface.

Les vecteurs I et $\mathfrak{B}$, dont Hertz ne parle pas, sont liés au vecteur $\mathfrak{K}$ par les relations

$$(6) \qquad -Div\, I = \frac{1}{4\pi} Div\, \mathfrak{K} = m,$$

$$(7) \qquad \mathfrak{B}_x = \mathfrak{K}_x + 4\pi I_x, \text{ etc.}$$

De ces équations on tire

$$(7') \qquad Div\, \mathfrak{B} = 0.\ ^{1)}$$

---

[1]) Les équations (6) et (7') s'appliquent aussi à m_σ et Div_σ.

On voit que — nous supposons toujours la matière isotrope et les forces électromotrices internes absentes — lorsque $\mathfrak{E}$ et $\mathfrak{H}$, ainsi que μ, K et λ, sont donnés en chaque point, toutes les autres quantités ou vecteurs qui entrent dans les formules sont connus, sauf $\mathfrak{B}$ et I: l'aimantation I n'est déterminée qu'à un terme de divergence nulle près.

La surface σ, dans les équations fondamentales, est une surface quelconque de contour s. Par conséquent l'expression $\frac{d}{dt}\int \mathfrak{K}_n \, d\sigma$ doit être nulle pour une surface fermée quelconque. Le produit de la divergence de $\mathfrak{K}$ par l'élément de volume est donc supposé constant en chaque point: la seconde équation fondamentale n'est applicable qu'aux aimants permanents.

Remarquons que HERTZ donne à m et à ρ le nom de „charges vraies", par opposition aux „charges libres"

$$\begin{cases} \rho_s = Div\,\mathfrak{E}, \\ m_s = Div\,\mathfrak{H}. \end{cases}$$

Je n'introduirai pas ces dernières quantités dans le calcul. Les quantités m et ρ seront simplement appelées charges (par unité de volume). Un morceau de fer doux, placé dans un champ magnétique, ne possède donc pas de charge, et l'aimantation y est nulle. Le cas où un corps, placé dans un champ magnétique, acquiert une aimantation permanente ne peut pas être considéré, tant que la seconde équation fondamentale n'a pas été modifiée.

§ 3. L'équation (2) peut être modifiée à cet effet de deux manières différentes. On peut d'abord la remplacer par l'équation de MAXWELL

$$\int \mathfrak{E}_s \, ds = -\frac{d}{dt}\int \mathfrak{B}_n \, d\sigma. \tag{8}$$

Comme $Div\,\mathfrak{B}$ est toujours nul, l'aimantation I peut varier d'une façon quelconque sans que l'équation (8) cesse d'être applicable. En vertu de l'équation (7), les équations (2) et (8) donnent le même résultat lorsqu'on les applique à des aimants permanents. MAXWELL, il est vrai, n'emploie pas l'équation (7); il écrit

$$\mathfrak{B}_x = \mathfrak{H}_x + 4\pi I_x. \tag{7''}$$

Je préfère, avec MM. Heaviside et E. Cohn [1]), définir le vecteur $\mathfrak{B}$ par l'équation (7): si dans l'équation (8) on prenait le vecteur défini par l'équation (7″), l'équation (2) ne pourrait plus être considérée comme comprise dans l'équation (8).

On peut aussi remplacer l'équation (2) par l'équation

$$(8') \qquad \int \mathfrak{E}_s \, ds = -\int \mathfrak{J}'_n \, d\sigma - \frac{d}{dt} \int \mathfrak{K}_n \, d\sigma,$$

analogue à l'équation (3). $\mathfrak{J}'$ désigne un „courant de conduction magnétique". Le courant magnétique total $\mathfrak{E}'$, dont la distribution est solénoïdale, est composé, comme l'indique l'équation (8′), de $\mathfrak{J}'$ et d'un courant de déplacement magnétique. Je dis que $\mathfrak{J}'$ peut être choisi de telle manière que les équations (8) et (8′) deviennent équivalentes.

En effet, pour que cette équivalence existe, il faut et il suffit qu'on ait

$$(9) \qquad \mathfrak{J}'_n \, d\sigma = \frac{d}{dt} [(\mathfrak{B} - \mathfrak{K})_n \, d\sigma],$$

ce qui, en vertu de l'équation (7), peut également s'écrire

$$(10) \qquad \mathfrak{J}'_n \, d\sigma = 4\pi \frac{d}{dt} (I_n \, d\sigma).$$

Remarquons que, si nous attribuons une existence physique au courant de conduction magnétique aussi bien qu'au courant de conduction électrique [2]), le vecteur I, qui au § 2 n'était déterminé qu'à un terme de divergence nulle près, acquiert lui aussi une signification physique.

Nous pouvons donner aux équations fondamentales une autre forme qui nous sera utile dans la suite. L'équation (3) peut s'écrire: [3])

---

[1]) „Das elektromagnetische Feld", 1900.

[2]) Nous admettrons plus loin (§ 8) que l'énergie thermo-chimique, développée par unité de temps dans l'élément de volume $d\tau$, est

$$\frac{d\tau}{4\pi} [\mathfrak{H}_x \mathfrak{J}'_x + \mathfrak{H}_y \mathfrak{J}'_y + \mathfrak{H}_z \mathfrak{J}'_z] + d\tau \, [\mathfrak{E}_x \mathfrak{J}_x + \mathfrak{E}_y \mathfrak{J}_y + \mathfrak{E}_z \mathfrak{J}_z].$$

[3]) Voir pour cette transformation: „Das elektromagnetische Feld", p. 536.

(11) $$Rot\,\mathfrak{H} = 4\pi\,\mathfrak{C},$$

où

(12) $$\mathfrak{C} = \mathfrak{J} + \dot{\mathfrak{D}} + \rho v + Rot\,[\mathfrak{D}.v].$$

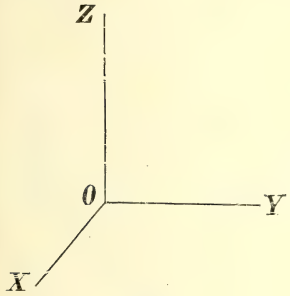


Fig. 1.

$Rot\,\mathfrak{A}$ désigne un vecteur dont la première composante est $\left(\frac{\partial \mathfrak{A}_z}{\partial y} - \frac{\partial \mathfrak{A}_y}{\partial z}\right)$, et $[\mathfrak{A}.\mathfrak{B}]$ un vecteur dont la première composante est $(\mathfrak{A}_y\,\mathfrak{B}_z - \mathfrak{A}_z\,\mathfrak{B}_y)$. Les axes (fig. 1) sont rectangulaires et fixes par rapport à l'espace considéré. $\mathfrak{J}$ est le courant de conduction électrique, $\dot{\mathfrak{D}}$ le courant de déplacement électrique, ρv le courant de convection électrique, $Rot\,[\mathfrak{D}.v]$ est ce que M. Poincaré [1]) appelle le courant de Röntgen.

De même l'équation (8′) peut s'écrire

(13) $$Rot\,\mathfrak{E} = -\,\mathfrak{C}',$$

où

(14) $$\mathfrak{C}' = \mathfrak{J}' + \dot{\mathfrak{K}} + v\,Div\,\mathfrak{K} + Rot\,[\mathfrak{K}.v].$$

$\mathfrak{J}'$ est le courant de conduction magnétique, $\dot{\mathfrak{K}}$ le courant de déplacement magnétique, $v\,Div\,\mathfrak{K}$ le courant de convection magnétique, $Rot\,[\mathfrak{K}.v]$ un courant analogue au courant de Röntgen.

L'équation (8) peut s'écrire

(15) $$Rot\,\mathfrak{E} = -\,\dot{\mathfrak{B}} - Rot\,[\mathfrak{B}.v].$$

Pour que les équations (14) et (15) donnent en chaque point une même valeur pour $Rot\,\mathfrak{E}$, il faut qu'on ait

(16) $$\mathfrak{J}' + \dot{\mathfrak{K}} + v\,Div\,\mathfrak{K} + Rot\,[\mathfrak{K}.v] = \dot{\mathfrak{B}} + Rot\,[\mathfrak{B}.v],$$

ou, en vertu de l'équation (7),

(17) $$\mathfrak{J}' = 4\pi\,\{\dot{I} + v\,Div\,I + Rot\,[I.v]\},$$

ce qui n'est autre chose que l'équation (10).

La distribution du courant total est solénoïdale.

---

[1]) „Electricité et Optique", 1901, p. 385.

$$Div\,\{\mathfrak{J}' + \dot{\mathfrak{K}} + v\,Div\,\mathfrak{K} + Rot\,[\mathfrak{K}.v]\}$$

doit donc être nul, lorsque $\mathfrak{J}'$ a la valeur (17). Cette condition peut s'écrire

$$(18)\quad Div\,\{(\dot{\mathfrak{K}} + 4\pi\dot{I}) + v\,Div(\mathfrak{K} + 4\pi I) + Rot\,[(\mathfrak{K} + 4\pi I).v]\} = 0.$$

Elle est satisfaite en vertu de (7), de (7′) et de (15).

L'équation (3) nous apprend que $\mathfrak{J}$ peut être considéré comme composé d'un courant à distribution solénoïdale $\mathfrak{j}_1$ et d'un courant $\mathfrak{j}_2$ qui satisfait à l'équation

$$(19)\qquad (\mathfrak{j}_2)_n\,d\sigma = -\frac{d}{dt}\,[\mathfrak{D}_n\,d\sigma].$$

Le courant magnétique $\mathfrak{J}'$ est composé d'un courant à distribution solénoïdale $\mathfrak{j}'_1$ et d'un courant $\mathfrak{j}'_2$ qui satisfait à l'équation

$$(20)\qquad (\mathfrak{j}'_2)_n\,d\sigma = -\frac{d}{dt}\,[\mathfrak{K}_n\,d\sigma].$$

En vertu des équations (10) et (20) on a

$$(21)\qquad (\mathfrak{j}'_1)_n\,d\sigma = \frac{d}{dt}\,[\mathfrak{B}_n\,d\sigma].$$

Il serait possible, par l'introduction d'un vecteur à distribution solénoïdale analogue à $\mathfrak{B}$, de donner à la partie solénoïdale $\mathfrak{j}_1$ du courant de conduction électrique une forme analogue à celle que le courant $\mathfrak{j}'_1$ possède en vertu de l'équation (21). Mais gardons-nous de pousser trop loin la comparaison entre le courant magnétique et le courant électrique. Il y a entre ces deux courants de conduction une différence essentielle: le courant électrique peut être entretenu au dépens de chaleur ou d'énergie chimique, il n'en est pas de même pour le courant magnétique. Ce qu'il importe de remarquer, c'est que, quoiqu'en dise M. Heaviside [1]), l'analogie que Hertz établit entre les vecteurs $\mathfrak{D}$ et $\mathfrak{K}$ est vraie.

---

[1]) „Electromagnetic Theory", I, § 83: „I may here point out that a clear recognition of the correct analogies between the electric and magnetic sides of electromagnetism is essential to permanently useful work. Many have been misled in this respect, especially in comparing Maxwell's displacement with magnetic polarisation. The true analogue of $\mathfrak{D}$ is $\mathfrak{B}$. Investigations based upon the false foundation can lead to nothing but confusion".

§ 4. Considérons un corps tournant avec une vitesse constante ω autour d'un axe de symétrie, dans un champ magnétique invariable possédant le même axe de symétrie. L'aimantation du corps et sa charge électrique totale sont données. L'aimantation étant invariable, nous pouvons employer l'équation (8). On demande la distribution de la charge électrique.

L'équation (8) suppose la continuité de la vitesse. Il faut donc admettre qu'il existe à la surface du corps tournant une couche de passage fort mince, dans laquelle la vitesse diminue rapidement, mais d'une façon continue, de ω à 0. Comme la charge électrique peut se trouver à la surface du corps, une question se pose. Cette charge se trouvera-t-elle dans la couche ou bien à la surface intérieure ou extérieure de la couche? Y aura-t-il oui ou non un courant de convection? La considération d'un cas particulier nous apprendra que, d'après l'équation (8), le corps tournant n'entraîne pas nécessairement sa charge.

M. J. J. Thomson [1]) considère une sphère non-aimantée tournant avec la vitesse constante ω dans un champ magnétique uniforme, parallèle à l'axe de rotation. La constante μ a la même valeur dans la sphère et dans le milieu ambiant; l'induction magnétique $\mathfrak{B}$ est donc partout la même en grandeur et en direction.

L'équation (8) peut s'écrire

$$\int \mathfrak{E}_s ds = -\frac{d}{dt}\int V_s ds, \tag{22}$$

V étant le potentiel vecteur défini par les équations

$$Rot\, V = \mathfrak{B}, \tag{23}$$

$$Div\, V = 0 \tag{24}$$

Maxwell [2]) fait voir que l'équation (22) peut s'écrire

$$\mathfrak{E}_x = \mathfrak{B}_x v_y - \mathfrak{B}_y v_x - \frac{\partial V_x}{\partial t} - \frac{\partial \psi}{\partial x}, \tag{25}$$

ψ étant une fonction qu'il faut déterminer en chaque cas particulier, d'après les circonstances du problème [3]). M. Thomson pose

$$\psi = \phi + (V_x v_x + V_y v_y + V_z v_z). \tag{26}$$

---

[1]) „Recent Researches in Electricity and Magnetism", 1893, § 434.

[2]) „Electricity and Magnetism", § 598.

[3]) Voir au paragraphe suivant quelques remarques au sujet de la fonction ψ.

La sphère possède partout la même conductibilité C_1 et la même constante diélectrique K_1. Comme il n'existe pas de charge à l'intérieur de cette sphère, la divergence de $\mathfrak{E}$ y est nulle; on en tire, en ayant égard aux équations (25) et (26),

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} = \Delta \Phi = 0. \tag{27}$$

Prenons l'axe OZ comme axe de rotation. L'induction $\mathfrak{B}$ est appelée positive lorsqu'elle a le sens des z positifs. Les équations (23) et (24) donnent

$$\left\{ \begin{aligned} V_x &= -{}^1/_2 \mathfrak{B} y, \\ V_y &= {}^1/_2 \mathfrak{B} x, \\ V_z &= 0. \end{aligned} \right. \tag{28}$$

La rotation a lieu dans le sens positif, lié au sens positif de OZ par la règle du tire-bouchon. On a donc

$$\left\{ \begin{aligned} v_x &= -\omega y, \\ v_y &= \omega x, \\ v_z &= 0. \end{aligned} \right. \tag{29}$$ [1]

A l'intérieur de la sphère, les équations (25) se réduisent à

$$\left\{ \begin{aligned} \mathfrak{E}_x &= -\frac{\partial \Phi}{\partial x}, \\ \mathfrak{E}_y &= -\frac{\partial \Phi}{\partial y}, \\ \mathfrak{E}_z &= -\frac{\partial \Phi}{\partial z}. \end{aligned} \right. \tag{30}$$

Soient a le rayon de la sphère et $(b - a)$ l'épaisseur de la couche de passage. Comme vitesse de rotation dans la couche on peut prendre, avec M. Thomson,

---

[1]) Il n'y a pas lieu de tenir compte du mouvement que la terre semble avoir par rapport à l'espace absolu: l'espace considéré, par rapport auquel les axes sont fixes, peut se mouvoir avec elle.

$$(31)\quad \begin{cases} v_x = \dfrac{\omega a^3}{b^3 - a^3}\left(b^3 \dfrac{\partial \frac{1}{r}}{\partial y} + y\right), \\ v_y = -\dfrac{\omega a^3}{b^3 - a^3}\left(b^3 \dfrac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x} + x\right). \\ v_z = 0. \end{cases}$$

Dans ces équations r est la distance d'un point au centre de la sphère.

La conductibilité de la couche a partout la même valeur C_2 qui, par hypothèse, n'est pas rigoureusement nulle; sa constante diélectrique est partout K_2. Les équations (25) y prennent la forme suivante:

$$(32)\quad \begin{cases} \mathfrak{E}_x = -\dfrac{\omega a^3 b^3}{b^3 - a^3}\, \mathfrak{B}\, (x^2 + y^2) \dfrac{\partial \frac{1}{r^3}}{\partial x} - \dfrac{\partial \Phi}{\partial x}, \\ \mathfrak{E}_y = -\dfrac{\omega a^3 b^3}{b^3 - a^3}\, \mathfrak{B}\, (x^2 + y^2) \dfrac{\partial \frac{1}{r^3}}{\partial y} - \dfrac{\partial \Phi}{\partial y}, \\ \mathfrak{E}_z = -\dfrac{\omega a^3 b^3}{b^3 - a^3}\, \mathfrak{B}\, (x^2 + y^2) \dfrac{\partial \frac{1}{r^3}}{\partial z} - \dfrac{\partial \Phi}{\partial z}, \end{cases}$$

et comme la divergence de $\mathfrak{E}$ est nulle (vu qu'il ne peut y avoir de charge électrique à l'intérieur de la couche considérée), l'équation (27) y est applicable.

Le milieu ambiant, où la conductibilité est nulle, et où la constante diélectrique a la valeur K_3, est en repos. Par conséquent les équations (30) et (27) y peuvent être appliquées.

Le cas considéré est plus général que celui de M. Thomson, qui suppose la couche parfaitement isolante. Nous verrons d'ailleurs que les résultats de M. Thomson ne sont pas tout à fait corrects.

Appelons Φ_1 la valeur de Φ dans la sphère, Φ_2 la valeur de Φ dans la couche, Φ_3 la valeur de Φ pour $r > b$. Distingons de la même manière les forces $\mathfrak{E}_1$, $\mathfrak{E}_2$, $\mathfrak{E}_3$.

L'équation (27) s'applique partout. On peut donc poser (en négligeant les constantes additives qui n'ont aucune signification physique):

$$(33)\qquad \Phi_1 = Er^2 (3 \cos^2 \beta - 1),$$

$$(34) \qquad \Phi_2 = \left(\frac{F_1}{r^3} + F_2 r^2\right)(3\cos^2\beta - 1) + \frac{F_3}{r},$$

$$(35) \qquad \Phi_3 = \frac{G_1}{r^3}(3\cos^2\beta - 1) + \frac{G_2}{r};$$

β est l'angle que r fait avec OZ. E, F_1, F_2, F_3, G_1, G_2 sont six constantes qu'il faut déterminer. Il n'est pas nécessaire d'ajouter des termes contenant d'autres puissances de $\cos\beta$: les équations de condition que nous allons établir montrent que ces termes n'existent pas.

La charge totale Q, nécessairement répartie sur les deux surfaces de la couche sphérique considérée, est donnée. On a donc

$$(36) \qquad 4\pi Q = \int_{r=a} [K_2(\mathfrak{E}_2)_r - K_1(\mathfrak{E}_1)_r]\, d\sigma + \int_{r=b} [K_3(\mathfrak{E}_3)_r - K_2(\mathfrak{E}_2)_r]\, d\sigma.$$

Considérons une ligne $ADCB$ (fig. 2), dont la partie AD se trouve dans la sphère et dont la partie CB, située à une distance infiniment petite de AD, se trouve dans la couche sphérique. Appliquons à cette ligne l'équation (8). Comme la vitesse est continue, le second membre de cette équation est infiniment petit. On a donc

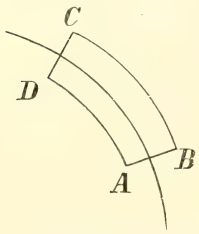


Fig. 2.

$$(37) \qquad \int_{AD} (\mathfrak{E}_1)_t\, ds = \int_{BC} (\mathfrak{E}_2)_t\, ds,$$

où $\mathfrak{E}_t$ représente la composante tangentielle de $\mathfrak{E}$. Or, la ligne AD est quelconque. On doit donc avoir

$$(38) \qquad [(\mathfrak{E}_1)_t]_{r=a} = [\mathfrak{E}_2)_t]_{r=a}.$$

De même on trouve à la surface extérieure de la couche

$$(39) \qquad [(\mathfrak{E}_2)_t]_{r=b} = [(\mathfrak{E}_3)_t]_{r=b}\ ^{1)}.$$

Le courant normal à la surface extérieure étant nul, on a

$$(40) \qquad [(\mathfrak{E}_2)_r]_{r=b} = 0.$$

---

[1]) Je dois les équations (38) et (39) à une observation de M. Lorentz. M. Thomson ne tient pas compte de la continuité de la composante tangentielle de la force électrique. Il suppose à tort la continuité de la fonction ϕ.

Le courant normal étant continu pour $r = a$, on a

$$C_1 [(\mathfrak{E}_1)_r]_{r=a} = C_2 [(\mathfrak{E}_2)_r]_{r=a}. \tag{41}$$

Les équations (36), (38), (39), (40) et (41) sont suffisantes pour déterminer les six constantes, vu que les équations (40) et (41) donnent trois relations entre ces constantes.

En substituant dans ces cinq équations les valeurs de $\mathfrak{E}_1$, de $\mathfrak{E}_2$ et de $\mathfrak{E}_3$, on trouve

$$Q = K_3 G_2, \tag{42}$$

$$Ea^2 = \frac{F_1}{a^3} + F_2 a^2, \tag{43}$$

$$\frac{G_1}{b^3} = \frac{F_1}{b^3} + F_2 b^2, \tag{44}$$

$$F_3 = -\frac{\omega a^3 b^3}{b^3 - a^3} \mathfrak{B}, \tag{45}$$

$$-\frac{3 F_1}{b^4} + 2 F_2 b = -\frac{\omega a^3 b}{2(b^3 - a^3)} \mathfrak{B}, \tag{46}$$

$$2 E C_1 a + \frac{3 C_2 F_1}{a^4} - 2 C_2 F_2 a = C_2 \frac{\omega a b^3}{2(b^3 - a^3)} \mathfrak{B}. \tag{47}$$

On en tire

$$\left\{\begin{aligned}
E &= C_2 \mathfrak{B} \frac{\omega b^3}{4(b^3 - a^3)} \cdot \frac{3 a^5 - 5 a^3 b^2 + 2 b^5}{C_1(2 b^5 + 3 a^5) + 3 C_2 (b^5 - a^5)}, \\
F_1 &= \mathfrak{B} \frac{\omega a^5 b^5}{2(b^3 - a^3)} \cdot \frac{a^3 C_1 + (b^3 - a^3) C_2}{C_1(2 b^5 + 3 a^5) + 3 C_2 (b^5 - a^5)}, \\
F_2 &= -\mathfrak{B} \frac{\omega a^3 b^3}{4(b^3 - a^3)} \cdot \frac{2 b^2 C_1 + 3(b^2 - a^2) C_2}{C_1(2 b^5 + 3 a^5) + 3 C_2 (b^5 - a^5)}, \\
F_3 &= -\mathfrak{B} \frac{\omega a^3 b^3}{b^3 - a^3}, \\
G_1 &= -\mathfrak{B} \frac{\omega a^3 b^5}{4(b^3 - a^3)} \cdot \frac{2 C_1 (b^5 - a^5) + C_2 (2 a^5 - 5 a^2 b^3 + 3 b^5)}{C_1(2 b^5 + 3 a^5) + 3 C_2 (b^5 - a^5)}, \\
G_2 &= \frac{Q}{K_3}.
\end{aligned}\right. \tag{48}$$

La densité de la charge électrique en un point de la surface intérieure de la couche sphérique est

$$\rho_a = \frac{K_2}{4\pi}[(\mathfrak{E}_2)_r]_{r=a} - \frac{K_1}{4\pi}[(\mathfrak{E}_1)_r]_{r=a}. \tag{49}$$

On trouve pour cette densité, en faisant usage des équations (33), (34), (35) et (48),

$$\rho_a = \frac{K_1 C_2 - K_2 C_1}{8\pi}\mathfrak{B}\frac{\omega a b^3}{b^3 - a^3} \times \tag{50}$$
$$\times \frac{2b^5 - 5a^3b^2 + 3a^5}{C_1(2b^5 + 3a^5) + 3C_2(b^5 - a^5)}(3\cos^2\beta - 1).$$

Cette équation fait voir que la charge totale sur la surface intérieure de la couche sphérique est nulle.

La densité de la charge en un point de la surface extérieure de la couche est

$$\rho_b = \frac{K_3}{4\pi}[(\mathfrak{E}_3)_r]_{r=b} - \frac{K_2}{4\pi}[(\mathfrak{E}_2)_r]_{r=b} \tag{51}$$

ou

$$\rho_b = \frac{Q}{4\pi b^2} - \frac{3K_3}{16\pi}\mathfrak{B}\cdot\frac{a^3 b\omega}{b^3 - a^3} \times \tag{52}$$
$$\times \frac{2C_1(b^5 - a^5) + C_2(2a^5 - 5a^2b^3 + 3b^5)}{C_1(2b^5 + 3a^5) + 3C_2(b^5 - a^5)}(3\cos^2\beta - 1).$$

La charge totale sur la surface extérieure de la couche est évidemment Q.

En supposant que $(b - a)$ est infiniment petit et que C_1 diffère de zéro, on voit que la constante E s'annule: il n'y a pas de force électrique dans la sphère. Les densités de la charge deviennent

$$\begin{cases} \rho_a = 0, \\ \rho_b = \dfrac{Q}{4\pi a^2} - \dfrac{K_3}{8\pi}\mathfrak{B}.\omega a(3\cos^2\beta - 1). \end{cases} \tag{53}$$

Elles sont indépendantes des valeurs de K_1, de K_2 et de C_2.

Ainsi, lorsqu'une sphère conductrice chargée tourne dans un champ magnétique dans les circonstances indiquées, et que la couche de passage possède les propriétés que nous lui avons attribuées, il n'y a pas suivant Maxwell et Hertz de courant de convection.

Lorsque C_1 est rigoureusement nul, la force électrique dans la sphère

ne s'annule pas pour $(b - a)$ infiniment petit: la constante E prend la valeur $\frac{\mathfrak{B}\,\omega}{12}$. On trouve en outre

$$(54)\qquad \begin{cases} \rho_a = \dfrac{K_1}{24\,\pi}\,\mathfrak{B}\,\omega a\,(3\cos^2\beta - 1), \\[2ex] \rho_b = \dfrac{Q}{4\pi a^2} - \dfrac{K_3}{16\,\pi}\,\mathfrak{B}\,\omega a\,(3\cos^2\beta - 1). \end{cases}$$

Pour $Q = 0$, la densité totale est

$$(55)\qquad (\rho_a + \rho_b) = \frac{2\,K_1 - 3\,K_3}{48\,\pi}\,\mathfrak{B}\,\omega a\,(3\cos^2\beta - 1).$$

Ces résultats subsistent lorsque la constante μ possède, dans la sphère et dans la couche de passage, une même valeur différant de celle que cette constante a dans le milieu ambiant. Le calcul précédent n'est pas applicable au cas où la constante μ a une valeur différente dans la sphère et dans la couche. En ce cas, l'introduction de la sphère dans le champ uniforme donne lieu à une autre distribution des lignes d'induction dans la couche; maintenant elles n'y sont plus parallèles à l'axe OZ et les équations (32) et l'équation (27) ne sont plus applicables dans la couche.

Dans ce qui précède nous avons supposé que la constante C_2 diffère de zéro. Si elle est rigoureusement nulle, c. à d. si la couche de passage est constituée par un diélectrique parfait, l'équation (40) n'a pas de raison d'être. Le problème, si je ne me trompe, est alors indéterminé. On peut démontrer que si toutes les grandeurs considérées (*y compris les dérivées de la vitesse par rapport aux coordonnées*) sont continues, le problème est toujours entièrement déterminé [1]).

Il serait sans doute plus rationnel de supposer que dans la couche de passage les grandeurs considérées passent, d'une façon continue, de la valeur qu'elles ont dans la sphère à celle qu'elles ont dans le milieu

---

[1]) Suivant M. Thomson on aurait, pour $Q = 0$, $C_2 = 0$, $C_1 > 0$, $(b - a)$ infiniment petit,

$$\begin{cases} \rho_a = -\dfrac{K_3}{8\pi}\,\mathfrak{B}\,\omega\,a\,(3\cos^2\beta - 1), \\[2ex] \rho_b = 0. \end{cases}$$

M. Thomson trouve également une valeur déterminée pour $C_2 = 0$ et $C_1 = 0$.

ambiant. Tout ce qui résulte du calcul précédent, c'est que l'équation (8) ne nous permet pas d'affirmer qu'un corps tournant, conducteur ou diélectrique, entraîne nécessairement sa charge avec lui, comme c'était le cas dans les expériences de M. EICHENWALD [1]).

§ 5. La fonction ψ, dont il était question au paragraphe précédent, a été appelée par MAXWELL „le potentiel électrique" [2]). Plusieurs auteurs semblent avoir été trompés par cette dénomination. Ainsi M. POINCARÉ écrit [3]): „La fonction ψ est une fonction quelconque des coordonnées assujettie à la seule condition d'être uniforme. MAXWELL admet que c'est le potentiel électrostatique résultant des masses électriques qui peuvent exister dans le champ." Rien n'était plus éloigné de la pensée de MAXWELL. D'abord, tous les termes de l'équation (25) étant écrits dans le système électromagnétique, c'est $V^2\psi$, et non pas ψ, qui a les dimensions du potentiel électrostatique [4]). Mais peu importe le choix des unités. Dire que ψ représente le potentiel électrostatique, c'est dire que cette fonction satisfait, dans un corps isotrope, à l'équation

$$(56) \qquad \frac{\partial}{\partial x}\left(K\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)+\frac{\partial}{\partial y}\left(K\frac{\partial\psi}{\partial y}\right)+\frac{\partial}{\partial z}\left(K\frac{\partial\psi}{\partial z}\right)+4\pi\rho=0.$$

Or MAXWELL écrit

$$(57) \qquad \rho = Div\,\mathfrak{D},$$

où $\mathfrak{D}$, le déplacement diélectrique, a dans les corps isotropes la valeur $\frac{K}{4\pi}\mathfrak{E}$. On tire des équations (57) et (25) l'équation suivante:

---

[1]) § 15: „Endlich können wir, alle diese Versuche zusammenfassend, schliessen, dass die Ladungen an der Materie haften und sich mit derselben bewegen." Dans les expériences de M. EICHENWALD l'induction magnétique est nulle.

[2]) „Electricity and Magnetism", § 598: „We shall find that when we know all the circumstances of the problem, we can assign a definite value to ψ, and that it represents according to a certain definition the electric potentiel at the point $(x\,y\,z)$."

[3]) „Electricité et Optique", § 166.

[4]) $V = 3.10^{10}$ est la vitesse de la lumière dans l'éther.

$$(58)\qquad \frac{\partial}{\partial x}\left[K\left(-\mathfrak{B}_x v_y+\mathfrak{B}_y v_x+\frac{\partial V_x}{\partial t}+\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)\right]+$$
$$+\frac{\partial}{\partial y}\left[K\left(-\mathfrak{B}_y v_z+\mathfrak{B}_z v_y+\frac{\partial V_y}{\partial t}+\frac{\partial \psi}{\partial y}\right)\right]+$$
$$+\frac{\partial}{\partial z}\left[K\left(-\mathfrak{B}_z v_x+\mathfrak{B}_x v_z+\frac{\partial V_z}{\partial t}+\frac{\partial \psi}{\partial z}\right)\right]+4\pi\rho=0.$$

Les équations (56) et (58) ne sont compatibles que dans le cas où

$$(59)\qquad \frac{\partial}{\partial x}\left[K\left(-\mathfrak{B}_x v_y+\mathfrak{B}_y v_x+\frac{\partial V_x}{\partial t}\right)\right]+$$
$$+\frac{\partial}{\partial y}\left[K\left(-\mathfrak{B}_y v_z+\mathfrak{B}_z v_y+\frac{\partial V_y}{\partial t}\right)\right]+$$
$$+\frac{\partial}{\partial z}\left[K\left(-\mathfrak{B}_z v_x+\mathfrak{B}_x v_z+\frac{\partial V_z}{\partial t}\right)\right]=0,$$

équation qui ne se trouve pas dans MAXWELL et qui n'a pas de sens.

Historiquement, l'erreur dont il est question peut s'expliquer de la façon suivante. Les anciennes théories (de WEBER, de NEUMANN, de HELMHOLTZ) considéraient le champ électromagnétique comme résultant de la superposition de deux champs partiels, dont le premier serait dû aux aimants et aux courants électriques et le second aux charges électriques. HERTZ, dans sa thèse [1]), se sert des équations déduites par JOCHMANN de la théorie de WEBER. Il ne considère que des rotations où toutes les grandeurs sont indépendantes du temps. La forme que l'équation (25) prend dans ce cas, savoir

$$(25')\qquad \mathfrak{E}_x=\mathfrak{B}_x v_y-\mathfrak{B}_y v_x-\frac{\partial \psi}{\partial x},$$

correspond à une des équations employées par HERTZ. Seulement, dans la théorie dont il fait usage, ψ représente le potentiel électrostatique, ce qui n'est point le cas dans l'équation de MAXWELL. Ce ne fut que plus tard que HERTZ fut amené à adopter la théorie de MAXWELL [2]). Dans sa

---

[1]) „Ueber die Induktion in rotierenden Kugeln", 1880.

[2]) „Untersuchungen über die Ausbreitung der electrischen Kraft", p. 16 (Einleitende Uebersicht): „Der Standpunkt von welchem aus in den bisherigen Arbeiten die Versuche gedeutet waren, ist der Standpunkt auf welchen ich durch das Studium der Abhandlungen von HELMHOLTZ gestellt war. Herr v.

thèse il parle en quelques mots des calculs de MAXWELL, mais ne dit pas que la théorie de MAXWELL conduit à des résultats tout autres que celle de WEBER [1]). Comme d'autre part MAXWELL donne à la fonction ψ le nom de „potentiel électrique", la lecture de son traité, jointe à celle de la thèse de HERTZ, peut faire naître dans l'esprit une certaine confusion. On conçoit dès lors que M. THOMSON, dans un Appendice ajouté par lui à la troisième édition du traité de MAXWELL [2]), croit devoir combattre la prétendue opinion de l'auteur, d'après laquelle ψ serait le potentiel électrostatique. M. THOMSON pense que ψ doit avoir la valeur donnée par l'équation (26), où Φ serait le potentiel électrostatique. C'est probablement à la thèse de HERTZ que M. THOMSON fait allusion en ajoutant: „this has an important application to a problem which has attracted much attention, that of a sphere rotating with angular velocity ω about a vertical axis in a uniform magnetic field." Ses calculs le conduisent à la conclusion suivante: „there is nothing in the equations of the electromagnetic field which would lead us to suppose that a rotating sphere contains free electricity." — Plus tard (voir le § 4) M. THOMSON est arrivé à la conclusion que la fonction Φ, elle aussi, n'est pas le potentiel électrostatique.

Mais que voulait dire MAXWELL en donnant à la fonction ψ le nom de „potentiel électrique", dans le passage cité au début de ce paragraphe?

HELMHOLTZ hält in diesen Abhandlungen zwei Formen der elektrischen Kraft auseinander, die elektrodynamische und die elektrostatische, welchen, solange die Erfahrung nicht gesprochen hat, verschiedene Geschwindigkeiten beizulegen sind."

„Untersuchungen", p. 147. „Die Ergebnisse der Versuche, welche ich über schnelle elektrische Schwingungen angestellt habe, scheinen mir der MAXWELL-schen Theorie ein Uebergewicht über die anderen Theorien der Elektrodynamik zu verleihen. Gleichwohl habe ich der ersten Deutung jener Versuche ältere Anschauungen zu Grunde gelegt, indem ich die Erscheinungen zum Theil zu erklären suchte aus dem Zusammentreffen der elektrostatischen und der elektrodynamischen Kraft. Der MAXWELL'schen Theorie in reiner Entwickelung ist ein derartiger Unterschied fremd. Ich wünsche deshalb gegenwärtig zu zeigen, dass auch auf Grund der MAXWELL'schen Theorie die Erscheinungen gedeutet werden können, ohne jene Trennung einzuführen."

[1]) La distribution du courant dans la dissertation de HERTZ n'est pas considérée comme solénoïdale. A l'intérieur des sphères homogènes tournantes existent des charges électriques.

[2]) Cet Appendice se trouve après le § 619. L'édition est de 1892.

Son mémoire „On Physical Lines of Force" [1]) contient une équation différant fort peu de l'équation (25) [2]). Il dit dans ce mémoire: „ψ is a function of $(xyzt)$, which is indeterminate as far as regards the solution of the original equations, but which may always be determined in any given case from the circumstances of the problem. *The physical interpretation of ψ is that it is the electric tension at each point of space.*" MAXWELL semble donc avoir voulu dire que dans un champ quelconque la fonction ψ détermine une force pondéromotrice: le potentiel électrostatique dans un champ purement électrostatique possède la propriété de déterminer une force pondéromotrice, et si la fonction ψ possède cette même propriété, elle peut être considérée comme un potentiel électrostatique généralisé, un potentiel électrique. L'équation qu'il donne dans son traité [3]) pour la force pondéromotrice confirme cette manière de voir: suivant cette équation la force pondéromotrice par unité de volume, agissant sur un corps sans aimantation et qu'aucun courant ne traverse, a pour première composante

$$X = -\rho \frac{\partial \psi}{\partial x}. \tag{60}$$

Dans la troisième édition du Traité, publiée après la mort de MAXWELL, on a corrigé l'équation (60) en écrivant avec FITZ-GERALD

$$X = \rho \mathfrak{E}_x, \tag{61}$$

où $\mathfrak{E}_x$ est donné par l'équation (25). Rien ne nous permet de croire que l'équation (60) ne corresponde pas à la pensée de MAXWELL.

Deux remarques nous restent à faire. D'abord, MAXWELL n'a pas suffisamment tenu compte du principe de la conservation de l'énergie; on ne peut guère espérer arriver à une expression de la force pondéromotrice compatible avec ce principe si ce n'est en déduisant cette expression de ce principe même et des équations fondamentales. C'est là la marche suivie par HERTZ dans ses mémoires. Remarquons en second lieu que les considérations précédentes ne nous expliquent pas pourquoi, dans la pensée de MAXWELL, le potentiel électrique ψ, quantité qui détermine une force pondéromotrice, doit entrer dans l'équation (25). On sait

---

[1]) *Phil. Mag.*, 1861.

[2]) Au lieu de l'induction magnétique $\mathfrak{B}$, cette équation contient le vecteur $\mu \mathfrak{H}$.

[3]) § 619.

que MAXWELL s'est ingénié à imaginer différents mécanismes pour illustrer les phénomènes électromagnétiques. Ses idées sur le potentiel électrique lui ont probablement été suggérées par la considération d'un pareil mécanisme [1]). Il convient de ne pas exagérer la valeur heuristique des illustrations mécaniques; si d'une part elles peuvent nous être utiles pour découvrir des relations vraies, d'autre part elles peuvent dans bien des cas nous induire en erreur.

§ 6. Considérons de nouveau la sphère tournante du § 4. Si l'on se borne à demander la densité de la charge électrique en un point de la surface, sans tenir compte de la façon dont cette charge est distribuée dans la couche de passage, un calcul bien plus simple que celui du § 4 nous conduit au résultat. Soit μ la constante magnétique de la sphère, μ_0 celle du milieu ambiant [2]). Avant l'introduction de la sphère dans le champ, celui-ci était uniforme et d'intensité $\mathfrak{H}'_z = \mathfrak{H}'$. On trouve, en tenant compte des conditions auxquelles $\mathfrak{B}$ et $\mathfrak{H}$ doivent satisfaire à la surface de la sphère, qu'après l'introduction de celle-ci dans le champ on a

$$\mathfrak{B} = \mathfrak{H}' \frac{3\mu\mu_0}{\mu + 2\mu_0}, \tag{62}$$

$$\left\{\begin{aligned} \mathfrak{B}_{0x} &= \mu_0 \mathfrak{H}_{0x} = -\mu_0 \frac{\partial \Omega_0}{\partial x}, \\ \mathfrak{B}_{0y} &= \mu_0 \mathfrak{H}_{0y} = -\mu_0 \frac{\partial \Omega_0}{\partial y}, \\ \mathfrak{B}_{0z} &= \mu_0 \mathfrak{H}_{0z} = \mu_0 \left[\mathfrak{H}' - \frac{\partial \Omega_0}{\partial z} \right], \\ \Omega_0 &= \frac{\mu - \mu_0}{\mu + 2\mu_0} a^3 \mathfrak{H}' \frac{\cos\beta}{r^2}. \end{aligned}\right. \tag{63}$$

Dans ces équations $\mathfrak{B}$ est l'induction magnétique dans la sphère; elle est parallèle à l'axe OZ; $\mathfrak{B}_0$ et $\mathfrak{H}_0$ sont l'induction et la force magnétique dans le milieu ambiant; a, r et β ont la même signification qu'au § 4.

---

[1]) Il peut avoir songé à un „fluide électrique" remplissant tout l'espace et à une pression ψ existant dans ce fluide.

[2]) Comme $(b - a)$ est infiniment petit, la valeur de la constante μ dans la couche peut être quelconque.

Soit $BCAD$ une ligne fermée traversant la couche de passage (fig. 3). Lorsque la sphère tourne, la partie BCA de cette ligne est entraînée, tandis que la partie $A'DB'$ demeure en repos. Les parties infiniment petites AA' et BB' changent de position et de grandeur.

L'équation (8), appliquée à la ligne $BCAD$, nous montre qu'on a, en intégrant dans le sens des flèches,

$$(64) \quad \int \mathfrak{E}_s\, ds = -\frac{\omega}{2\pi} \text{ [flux d'induction à travers la surface de révolution décrite par } AB\text{]}.$$

Le flux à travers une surface est l'intégrale de la composante normale de l'induction magnétique étendue à cette surface. Le sens positif de la normale est de l'intérieur à l'extérieur de la couche.

Au lieu de l'équation (64) on peut écrire :

$$(65) \quad \int \mathfrak{E}_s\, ds = \frac{\omega}{2\pi} \text{ [flux d'induction à travers les cercles dont } A \text{ et } B \text{ décrivent les circonférences]}.$$

Le sens positif de la normale est de bas en haut pour le cercle supérieur (A) et de haut en bas pour le cercle inférieur (B).

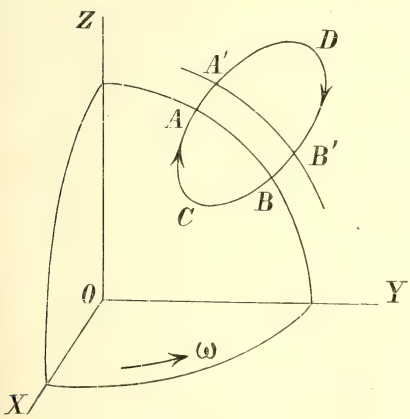


Fig. 3.

Prenons le point B sur l'équateur; l'angle β se rapporte au point A. On trouve alors

$$(66) \quad \int \mathfrak{E}_s\, ds = -\frac{\mathfrak{B}\,\omega\, a^2}{2} \cos^2 \beta.$$

Si les points B' et A' sont reliés par un fil conducteur immobile, il s'établira un courant. S'il n'y a pas de fil conducteur, la force électrique $\mathfrak{E}$ sera nulle dans la sphère. En effet, l'équation (8) nous apprend que $\int \mathfrak{E}_s\, ds$ est nul pour une ligne fermée entièrement située dans la sphère. Il ne peut donc y avoir de courant fermé dans la sphère. Mais les courants ouverts n'y existent pas non plus, vu que la charge électrique en chaque point de la surface est constante. Il ne peut y avoir de courant que dans la couche de passage. Par conséquent la force électrique est

nulle dans la sphère, ce que nous avions déjà trouvé au § 4. Elle possède dans la couche une valeur finie. Comme la couche est infiniment mince, $\int_{AA'} \mathfrak{E}_s ds$ et $\int_{BB'} \mathfrak{E}_s ds$ sont infiniment petits.

On peut donc dire que, s'il n'y a pas de fil conducteur, l'intégrale qui figure dans le premier membre de l'équation (66) doit être étendue à une ligne quelconque extérieure à la sphère et reliant les deux points A' et B'. $\int \mathfrak{E}_s ds$ est nul pour une ligne entièrement située dans le milieu ambiant; la force électrique y a par conséquent un potentiel V, et l'équation (66) prend la forme

$$V_A = V_B - \frac{\mathfrak{B}\,\omega\, a^2}{2} \cos^2\beta. \tag{67}$$

Comme il n'y a pas de charges électriques dans le milieu ambiant qui s'étend jusqu'à l'infini, on doit avoir dans ce milieu

$$\Delta V = 0, \tag{68}$$

et

$$V = \frac{D}{r^3}(3\cos^2\beta - 1) + \frac{D'}{r}, \tag{69}$$

où D et D' sont deux constantes qu'il faut déterminer. Une constante additive n'aurait pas de sens. Pour $r = a$ l'équation (69) doit se réduire à l'équation (67). On en tire

$$\left\{\begin{aligned} D &= -\frac{\mathfrak{B}\,\omega\, a^5}{6}, \\ D' &= a\left[V_B - \frac{\mathfrak{B}\,\omega\, a^2}{6}\right]. \end{aligned}\right. \tag{70}$$

La densité de la charge électrique en un point de la surface est

$$\rho_\sigma = -\frac{K_0}{4\pi}\left(\frac{\partial V}{\partial r}\right)_{r=a} = \frac{K_0}{4\pi}\left[\frac{V_B}{a} - \frac{\mathfrak{B}\,\omega\, a}{6}(9\cos^2\beta - 2)\right], \tag{71}$$

où K_0 désigne la constante diélectrique du milieu ambiant.

La charge totale est donc

$$Q = a K_0\left[V_B - \frac{\mathfrak{B}\,\omega\, a^2}{6}\right], \tag{72}$$

et l'équation (71) peut s'écrire

$$\rho_\sigma = \frac{Q}{4\pi a^2} - K_0 \frac{\mathfrak{B}\omega a}{8\pi}(3\cos^2\beta - 1), \tag{73}$$

ce qui n'est autre chose que l'équation (53).

La même équation s'applique encore au cas où la sphère est aimantée, l'aimantation I étant uniforme et parallèle à OZ; je suppose qu'il n'y a d'autre champ que celui dû à la sphère. En appelant Ω le potentiel magnétique dans la sphère et Ω_0 celui dans le milieu ambiant, on a

$$\mathfrak{B} = -\mu \frac{\partial\Omega}{\partial z} + 4\pi I, \tag{74}$$

$$\left\{\begin{aligned} \mathfrak{B}_{0x} &= -\mu_0 \frac{\partial\Omega_0}{\partial x}, \\ \mathfrak{B}_{0y} &= -\mu_0 \frac{\partial\Omega_0}{\partial y}, \\ \mathfrak{B}_{0z} &= -\mu_0 \frac{\partial\Omega_0}{\partial z}. \end{aligned}\right. \tag{75}$$

On en tire

$$\Delta\Omega = 0, \tag{76}$$

$$\Delta\Omega_0 = 0, \tag{77}$$

et, en tenant compte de la continuité de la composante tangentielle de la force magnétique et de la composante normale de l'induction magnétique, on trouve

$$\Omega = \frac{4\pi I}{\mu + 2\mu_0} r\cos\beta, \tag{78}$$

$$\Omega_0 = \frac{4\pi I}{\mu + 2\mu_0} a^3 \frac{\cos\beta}{r^2}. \tag{79}$$

Par conséquent

$$\mathfrak{B} = \frac{\mu_0}{\mu + 2\mu_0} 8\pi I. \tag{80}$$

Voilà la valeur qu'il faut, dans le cas considéré, substituer dans l'équation (73).

Admettons pour un instant que la terre puisse être considérée comme une sphère aimantée, tournant autour de son axe de symétrie dans un

milieu immobile, et donnons à I la valeur $\frac{\mu + 2\mu_0}{3} \times 0{,}07$ [1]); l'équation (80) donne alors $\mathfrak{B} = 0{,}07 \times \frac{8}{3} \mu_0 \pi$, et comme on a $\omega = \frac{-2\pi}{24.60^2}$ et $2\pi a = 4.10^9$, la densité de la charge électrique devient, d'après l'équation (73),

$$\rho_\sigma = \frac{Q}{4\pi a^2} + 1{,}4 . 10^4 K_0 \mu_0 (3 \cos^2 \beta - 1). \tag{81}$$

Pour $Q = 0$, la densité aux pôles aurait la valeur $2{,}7.10^4 K_0 \mu_0$, c. à d. qu'elle serait égale à la charge d'une sphère avec un rayon de 10 c.M., placée dans un milieu où la constante diélectrique aurait la valeur K_0, et chargée à environ $\frac{\mu}{400}$ volts. A l'équateur la densité serait négative et numériquement égale à la moitié de la densité aux pôles.

Si l'un des pôles était relié à un point de l'équateur par un conducteur ne participant pas à la rotation terrestre, il y aurait un courant dirigé dans la terre de l'équateur vers le pôle et dont l'intensité serait de $86.10^{11} \mu_0$, c. à d. de 86000 μ_0 volts. L'intensité de ce courant a déjà été calculée par Lord Kelvin en 1851 [2]).

§ 7. Les résultats obtenus sont-ils confirmés par l'expérience? Il serait intéressant de savoir si en effet deux sphères, l'une de fer doux et placée dans un champ extérieur, l'autre aimantée, et pour lesquelles la valeur de $\mathfrak{B}$ est la même, donnent par induction unipolaire un courant de même intensité.

A défaut d'expériences sur les sphères, nous en avons sur des cylindres aimantés ou placés dans un champ magnétique extérieur. Pour ces corps la distribution exacte des lignes d'induction n'a pas été calculée. L'équation (65) est évidemment applicable à un cylindre, comme à tout autre corps de révolution. Or M. Grotrian [3]) a trouvé, tant pour la

---

[1]) Pour cette valeur de I, l'intensité de la composante horizontale de la force magnétique, en un point où $\beta = 45°$, prend la valeur 0,2.

[2]) „Mechanical Theory of Electrolysis". *Phil. Mag.* Lord Kelvin trouve une force électromotrice de 88800 Daniell.

[3]) „Elektrometrische Untersuchungen über unipolare Induktion", *Ann. d. Phys.*, 6, 1901. M. Grotrian se sert d'un cylindre aimanté. Il mesure le flux d'induction à travers le cercle dont la circonférence est décrite par le point B, en

force électromotrice dans le circuit fermé que pour la différence de potentiel dans le circuit ouvert, une valeur excédant de plus de 14 % la valeur donnée par l'équation (65). Ceci nous ramène à la question posée au § 1. Comment devons-nous modifier les équations de HERTZ pour les mettre d'accord avec les expériences de MM. GROTRIAN et EICHENWALD?

Du temps de HERTZ certains phénomènes optiques montraient déjà que sa théorie était insuffisante. „Certains phénomènes semblent indiquer", dit-il, „que l'éther, même à l'intérieur des corps pondérables, se meut indépendamment de ceux-ci." Ailleurs [1]) il fait observer qu'on peut élargir le cadre de la théorie en prenant la force et la polarisation comme deux variables indépendantes. „Cependant," ajoute-t-il, „il semble préférable de prendre la polarisation de l'éther comme première et celle de la matière pondérable comme deuxième variable." Développons cette idée: essayons de modifier les équations fondamentales en considérant la polarisation totale (électrique ou magnétique) comme la résultante de deux polarisations partielles, dont l'une appartient à l'éther et l'autre à la matière pondérable. Ces deux polarisations seront distinguées par les indices *ae* et *m*.

Les équations fondamentales dont nous nous sommes servis jusqu'ici sont les suivantes

$$(82)\qquad \begin{cases} \int \mathfrak{H}_s\, ds = 4\pi \int \mathfrak{J}_n\, d\sigma + 4\pi \dfrac{d}{dt}\int \mathfrak{D}_n\, d\sigma, \\ \int \mathfrak{E}_s\, ds = -\int \mathfrak{J}'_n\, d\sigma - \dfrac{d}{dt}\int \mathfrak{K}_n\, d\sigma, \end{cases}$$

ou sous une autre forme

$$(83)\qquad \begin{cases} Rot\,\mathfrak{H} = 4\pi\{\mathfrak{J} + \dot{\mathfrak{D}} + v\, Div\,\mathfrak{D} + Rot[\mathfrak{D}\,.\,v]\} \\ Rot\,\mathfrak{E} = -\mathfrak{J}' - \dot{\mathfrak{K}} - v\, Div\,\mathfrak{K} - Rot[\mathfrak{K}\,.\,v]. \end{cases}$$

---

entourant à cet endroit son aimant par un fil conducteur et en retirant brusquement l'aimant qu'on peut supposer être transporté à l'infini. Un courant d'induction i est engendré dans le fil et en mesurant $\int i\,dt$ on peut calculer le flux d'induction qui traverse le cercle considéré. Comme le point A ne se trouve pas sur l'axe de rotation, $\int \mathfrak{E}_s ds$ devrait avoir d'après l'équation (65) une valeur inférieure et non pas supérieure de 14 % à celle calculée dans l'hypothèse d'un point A situé sur l'axe. M. GROTRIAN aurait fort bien pu mesurer par le même procédé le flux d'induction qui traverse le cercle dont le point A décrit la circonférence. Mais il ne fait pas mention de l'équation (65).

[1]) „Untersuchungen über die Ausbreitung d. electr. Kraft". Anm. 29.

On ne peut songer à remplacer ces équations par les suivantes

$$(84)\quad \begin{cases} \int \mathfrak{H}_s ds = 4\pi \int \mathfrak{J}_n d\sigma + 4\pi \frac{d}{dt} \int (\mathfrak{D}_m)_n d\sigma, \\ \int \mathfrak{E}_s ds = -\int \mathfrak{J}'_n d\sigma - \frac{d}{dt} \int (\mathfrak{K}_m)_n d\sigma, \end{cases}$$

ou sous une autre forme

$$(85)\quad \begin{cases} Rot\, \mathfrak{H} = 4\pi \{ \mathfrak{J} + \dot{\mathfrak{D}}_m + v\, Div\, \mathfrak{D}_m + Rot [\mathfrak{D}_m . v] \}, \\ Rot\, \mathfrak{E} = -\mathfrak{J}' - \dot{\mathfrak{K}}_m - v\, Div\, \mathfrak{K}_m - Rot [\mathfrak{K}_m . v]. \end{cases}$$

En effet, on sait qu'un courant de déplacement $\dot{\mathfrak{D}}_{ae}$ ou $\dot{\mathfrak{K}}_{ie}$ engendre dans un circuit fermé une force magnétomotrice ou électromotrice.

Ce qu'on peut faire, c'est abandonner la forme (82) ou (84) et écrire au lieu des équations (83) ou (85) les suivantes

$$(86)\quad \begin{cases} Rot\, \mathfrak{H} = 4\pi \{ \mathfrak{J} + \dot{\mathfrak{D}} + v\, Div\, \mathfrak{D} + Rot [\mathfrak{D}_m . v] \}, \\ Rot\, \mathfrak{E} = -\mathfrak{J}' - \dot{\mathfrak{K}} - v\, Div\, \mathfrak{K} - Rot [\mathfrak{K}_m . v]. \end{cases}$$ [1])

La divergence des seconds membres reste nulle, comme cela doit être. Elle ne serait pas nulle si l'on écrivait $Div\, \mathfrak{D}_m$ et $Div\, \mathfrak{K}_m$ au lieu de $Div\, \mathfrak{D}$ et de $Div\, \mathfrak{K}$, sans faire en même temps les hypothèses

$$(87)\quad \begin{cases} Div\, \mathfrak{D}_{ae} = 0, \\ Div\, \mathfrak{K}_{ae} = 0. \end{cases}$$

Si nous ne faisons pas la seconde de ces hypothèses, la seconde équation (86) ne prendra pas, pour $\dot{\mathfrak{K}}_m = \dot{\mathfrak{K}} = 0$, la forme de la seconde équation (84); il y aura alors, en vertu de la seconde équation (86), un courant dans un fil conducteur reliant deux points d'un aimant tournant et prenant part à la rotation. Or Faraday [2]) a constaté que dans ce cas il n'y a pas de courant. Cela résulte aussi d'une expérience de M. Hoppe [3]) qui a employé un cylindre creux de fer doux tournant dans un champ extérieur. Nous ne pouvons donc adopter la seconde équation (86) sans adopter en même temps la seconde équation (87). On peut

---

[1]) Par v j'entends la vitesse de la matière par rapport à l'éther.

[2]) „Experimental Researches", § 3092.

[3]) „Unipolare Induktion", *Ann. d. Phys.* 1902. Nous n'avons pas à nous occuper ici des conclusions théoriques que M. Hoppe croit pouvoir tirer de cette expérience.

alors, dans la seconde équation (86), écrire indifféremment $Div\,\mathfrak{K}$ ou $Div\,\mathfrak{K}_m$, de sorte que tous les termes qui contiennent la vitesse de la matière pondérable contiennent aussi $\mathfrak{K}_m$ et non pas $\mathfrak{K}_{ae}$.

Remarquons que la première équation (86) a été trouvée par M. LORENTZ en partant de la théorie des électrons [1]). La seconde équation (86) n'a pas été trouvée en partant de cette théorie: le parallélisme entre les grandeurs électriques et magnétiques n'est pas aussi complet dans la théorie des électrons que dans celle de HERTZ. La première équation (86) est confirmée par les expériences de M. EICHENWALD, et l'on peut dire, comme nous le démontrerons, que la seconde équation (86) est confirmée par l'expérience de M. GROTRIAN. Toutefois, la première équation (87) ne résulte pas de la théorie des électrons. Tout ce qu'on peut dire c'est que, si la seconde équation (87) est vraie, il n'est pas déraisonnable de supposer l'exactitude de la première. Si elle n'était pas vraie, on n'aurait pas $Div\,\mathfrak{D}_m = Div\,\mathfrak{D}$, c.à d. que les charges électriques n'adhéreraient pas à la matière; dans les expériences de M. EICHENWALD $Div\,\mathfrak{D}_{ae}$, si elle n'était pas nulle, avait du moins une valeur trop petite pour pouvoir être mesurée.

Nous avons vu au § 3 que la seconde équation (83) peut être remplacée par l'équation

$$Rot\,\mathfrak{E} = -\dot{\mathfrak{B}} - Rot\,[\mathfrak{B}\,.\,v], \tag{88}$$

où

$$\mathfrak{B} = \mathfrak{K} + 4\pi I. \tag{89}$$

En prenant la divergence des deux membres de l'équation (89), et en faisant usage de la seconde équation (87), on voit qu'il existe un vecteur

$$\mathfrak{B}_m = \mathfrak{K}_m + 4\pi I, \tag{90}$$

dont la divergence est nulle.

Par conséquent, ce qui a été dit au § 3 au sujet de la seconde équation (83) et de l'équation (88) est vrai aussi pour la seconde équation (85) et pour l'équation

$$Rot\,\mathfrak{E} = -\dot{\mathfrak{B}}_m - Rot\,[\mathfrak{B}_m\,.\,v]: \tag{91}$$

la seconde équation (85) et l'équation (91) sont équivalentes.

---

[1]) „Fundamental equations for electromagnetic phenomena". *Kon. Ak. v. Wet.* sept. 1902.

Il s'ensuit que la seconde équation (86) peut s'écrire

$$(92) \qquad Rot\,\mathfrak{E} = -\dot{\mathfrak{B}}_m - \dot{\mathfrak{K}}_{ae} - Rot\,[\mathfrak{B}_m \cdot v],$$

ou

$$(93) \qquad Rot\,\mathfrak{E} = -\dot{\mathfrak{B}} - Rot\,[\mathfrak{B}_m \cdot v].$$

Le premier terme du second membre est nul dans le cas de la sphère ou du cylindre tournant. On trouve dans ce cas, au lieu de l'équation (64), l'équation suivante

$$(94) \qquad \int \mathfrak{E}_s ds = -\frac{\omega}{2\pi}\,[(\text{flux d'induction})_m \text{ à travers la surface de révolution décrite par } AB],$$

où (flux d'induction)$_m$ désigne l'intégrale de la composante normale de $\mathfrak{B}_m$ étendue à la surface considérée. Dans l'expérience de M. Grotrian le rapport du (flux d'induction)$_m$ au flux d'induction total était supérieur à 1,14. Il serait intéressant de connaître ce rapport pour une sphère aimantée ou pour une sphère tournant dans un champ extérieur.

Nous n'avons encore rien dit de la relation qui existe entre la force magnétique et les deux polarisations magnétiques. L'hypothèse du § 2, d'après laquelle la polarisation totale serait proportionnelle à la force, n'est approximativement exacte que pour une force magnétique faible.

Quant à la polarisation partielle $\mathfrak{K}_{ae}$, elle ne peut pas non plus être proportionnelle à la force magnétique; cela résulte de la seconde équation (87). Dans l'éther seul la polarisation paraît être proportionnelle à la force magnétique [1]); dans les corps peu susceptibles d'aimantation il est possible que cette proportionnalité existe avec une approximation plus ou moins grande. Enfin il n'est pas déraisonnable de supposer que dans un aimant la polarisation magnétique de l'éther est plutôt dirigée dans le même sens que dans un sens contraire à celui de la force magnétique; c'est ce qui explique pourquoi dans l'expérience de M. Grotrian le rapport du flux d'induction appartenant à la matière pondérable au flux d'induction total était supérieur à l'unité. Il résulte des expériences de M. Eichenwald que dans les corps diélectriques dont il a fait usage la polarisation électrique de l'éther est sensiblement proportionnelle à la force électrique.

---

[1]) Dans le système électromagnétique il y a même égalité numérique entre les deux vecteurs, le coefficient μ_0 dans l'éther ayant été pris égal à l'unité.

Deux remarques nous restent à faire au sujet de la seconde équation (86) et de la seconde équation (87).

L'expérience du pendule de FOUCAULT prouve que la rotation de la terre doit être considérée comme un mouvement absolu. Il n'est pas démontré que ce mouvement absolu doit être considéré comme un mouvement par rapport à l'éther [1]). Si l'éther n'est autre chose qu'une matière beaucoup plus fine que la matière dite pondérable, la terre peut fort bien entraîner une atmosphère d'éther. C'est ce que nous avons admis en disant au sujet de l'équation (93): „Le premier terme du second membre est nul dans le cas de la sphère ou du cylindre tournant." Si l'on n'admet pas cette hypothèse, la seconde équation (86) est, elle aussi, inadmissible. En effet, il est bien certain que la rotation de la terre — qui ne peut être considérée comme un corps symétrique autour de l'axe de rotation — ne donne lieu à aucun courant dans un fil télégraphique dont les deux extrémités sont en communication avec elle.

Remarquons en second lieu que FARADAY déclare à plusieurs reprises qu'à son avis un aimant tournant n'entraîne pas son système de forces [2]).

§ 8. Pour que les équations (86) et (87) soient admissibles, il faut qu'on puisse calculer les forces pondéromotrices en partant de ces équations et du principe de la conservation de l'énergie. Le calcul suivant est calqué sur celui de M. COHN [3]) qui part, lui, des équations (83) et qui ne considère que le cas où $\mathfrak{J}'$ est nul.

Les équations (86) sont

---

[1]) On sait que la théorie des électrons rendait probable l'existence de certains phénomènes optiques, dûs au mouvement de la terre par rapport à l'éther, et que l'expérience n'a pas confirmé les prévisions de la théorie.

[2]) „Experimental Researches", § 3090: „The system of power about the magnet must not be considered as necessarily revolving with the magnet. The magnet may even in certain cases be considered as revolving amongst its own forces and producing a full electric effect, sensible at the galvanometer". § 220: „Thus a singular independence of the magnetism and the bar in which it resides is rendered evident."

[3]) „Das elektromagnetische Feld", p. 545.

$$
(95)\quad \begin{cases}
\dfrac{\partial \mathfrak{H}_z}{\partial y} - \dfrac{\partial \mathfrak{H}_y}{\partial z} = 4\pi \Big[\mathfrak{J}_x + \dfrac{\partial \mathfrak{D}_x}{\partial t} + v_x \, Div\, \mathfrak{D} + \\
\qquad + \dfrac{\partial}{\partial y}(\mathfrak{D}_{m_x} v_y - \mathfrak{D}_{m_y} v_x) - \dfrac{\partial}{\partial z}(\mathfrak{D}_{m_x} v_x - \mathfrak{D}_{m_x} v_z) \Big], \\
\ldots\ldots\ldots \\
\dfrac{\partial \mathfrak{E}_z}{\partial y} - \dfrac{\partial \mathfrak{E}_y}{\partial z} = - \mathfrak{J}'_x - \dfrac{\partial \mathfrak{K}_x}{\partial t} - v_x \, Div\, \mathfrak{K} - \\
\qquad - \dfrac{\partial}{\partial y}(\mathfrak{K}_{m_x} v_y - \mathfrak{K}_{m_y} v_x) + \dfrac{\partial}{\partial z}(\mathfrak{K}_{m_z} v_x - \mathfrak{K}_{m_x} v_z). \\
\ldots\ldots\ldots
\end{cases}
$$

En ayant égard aux équations (87) on peut écrire

$$
(96)\quad \begin{cases}
\dfrac{\partial \mathfrak{H}_z}{\partial y} - \dfrac{\partial \mathfrak{H}_y}{\partial z} = 4\pi \Big[\mathfrak{J}_x + \dfrac{\partial \mathfrak{D}_x}{\partial t} + \mathfrak{D}_{m_x} \, Div\, v + \\
\qquad + \Big(\mathfrak{D}_{m_x} \dfrac{\partial v_x}{\partial x} + \mathfrak{D}_{m_y} \dfrac{\partial v_x}{\partial y} + \mathfrak{D}_{m_z} \dfrac{\partial v_x}{\partial z} \Big) - \\
\qquad - \Big(v_x \dfrac{\partial \mathfrak{D}_{m_x}}{\partial x} + v_y \dfrac{\partial \mathfrak{D}_{m_x}}{\partial y} + v_z \dfrac{\partial \mathfrak{D}_{m_x}}{\partial z} \Big) \Big] \\
\ldots\ldots\ldots
\end{cases}
$$

ou

$$
(97)\quad \begin{cases}
\dfrac{\partial \mathfrak{H}_z}{\partial y} - \dfrac{\partial \mathfrak{H}_y}{\partial z} = 4\pi \Big[\mathfrak{J}_x + \dfrac{d \mathfrak{D}_{m_x}}{dt} + \dfrac{\partial \mathfrak{D}_{ae_x}}{\partial t} + \mathfrak{D}_{m_x} \, Div\, v - \\
\qquad - \Big(\mathfrak{D}_{m_x} \dfrac{\partial v_x}{\partial x} + \mathfrak{D}_{m_y} \dfrac{\partial v_x}{\partial y} + \mathfrak{D}_{m_z} \dfrac{\partial v_x}{\partial z} \Big) \Big], \\
\ldots\ldots\ldots \\
\dfrac{\partial \mathfrak{E}_z}{\partial y} - \dfrac{\partial \mathfrak{E}_y}{\partial z} = - \mathfrak{J}'_x - \dfrac{d \mathfrak{K}_{m_x}}{dt} - \dfrac{\partial \mathfrak{K}_{ae_x}}{\partial t} - \mathfrak{K}_{m_x} \, Div\, v + \\
\qquad + \Big(\mathfrak{K}_{m_x} \dfrac{\partial v_x}{\partial x} + \mathfrak{K}_{m_y} \dfrac{\partial v_x}{\partial y} + \mathfrak{K}_{m_z} \dfrac{\partial v_x}{\partial z} \Big), \\
\ldots\ldots\ldots
\end{cases}
$$

$\dfrac{d}{dt}$ se rapporte à un point prenant part au mouvement de la matière; $\dfrac{\partial}{\partial t}$ se rapporte à un point qui ne prend pas part à ce mouvement. Je suppose que les éléments de volume de l'éther ne changent ni en forme ni en grandeur.

En multipliant les six équations (97) respectivement par $-\mathfrak{H}_x$, $-\mathfrak{H}_y$, $-\mathfrak{H}_z$, $\mathfrak{E}_x$, $\mathfrak{E}_y$, $\mathfrak{E}_z$ et en les additionnant on trouve

$$(98)\qquad -\mathfrak{H}_x\left(\frac{\partial\mathfrak{E}_z}{\partial y}-\frac{\partial\mathfrak{E}_y}{\partial z}\right)\ldots+\mathfrak{E}_x\left(\frac{\partial\mathfrak{H}_z}{\partial y}-\frac{\partial\mathfrak{H}_y}{\partial z}\right)+\ldots\ldots=$$

$$=\{\mathfrak{H}_x\mathfrak{J}'_x+\ldots\}+4\pi\{\mathfrak{E}_x\mathfrak{J}_x+\ldots\}+\left\{\mathfrak{H}_x\frac{d\mathfrak{K}_{m_x}}{dt}\ldots\right\}+$$

$$+4\pi\left\{\mathfrak{E}_x\frac{d\mathfrak{D}_{m_x}}{dt}\ldots\right\}+\left\{\mathfrak{H}_x\frac{\partial\mathfrak{K}_{ae_x}}{\partial t}\ldots\right\}+4\pi\left\{\mathfrak{E}_x\frac{\partial\mathfrak{D}_{ae_x}}{\partial t}\ldots\right\}+$$

$$+\{\mathfrak{H}_x\mathfrak{K}_{m_x}\ldots\}\,Div\,v+4\pi\{\mathfrak{E}_x\mathfrak{D}_{m_x}\ldots\}\,Div\,v-$$

$$-\mathfrak{K}_{m_x}\left(\mathfrak{H}_x\frac{\partial v_x}{\partial x}+\mathfrak{H}_y\frac{\partial v_y}{\partial x}+\mathfrak{H}_z\frac{\partial v_z}{\partial x}\right)-\mathfrak{K}_{m_y}\left(\mathfrak{H}_x\frac{\partial v_x}{\partial y}+\mathfrak{H}_y\frac{\partial v_y}{\partial y}+\mathfrak{H}_z\frac{\partial v_z}{\partial y}\right)-$$

$$-\mathfrak{K}_{m_z}\left(\mathfrak{H}_x\frac{\partial v_x}{\partial z}+\mathfrak{H}_y\frac{\partial v_y}{\partial z}+\mathfrak{H}_z\frac{\partial v_z}{\partial z}\right)-4\pi\mathfrak{D}_{m_x}\left(\mathfrak{E}_x\frac{\partial v_x}{\partial x}\ldots\right)-$$

$$-4\pi\mathfrak{D}_{m_y}\left(\mathfrak{E}_x\frac{\partial v_x}{\partial y}\ldots\right)-4\pi\mathfrak{D}_{m_z}\left(\mathfrak{E}_x\frac{\partial v_x}{\partial z}\ldots\right).$$

Je suppose qu'un élément de volume $d\tau$ contient deux quantités d'énergie magnétique, appartenant l'une à la matière, l'autre à l'éther. La première est

$$(99)\qquad (dW_H)_m=\frac{d\tau}{4\pi}\int_0^{\mathfrak{K}_m}(\mathfrak{H}_x d\mathfrak{K}_{m_x}+\mathfrak{H}_y d\mathfrak{K}_{m_y}+\mathfrak{H}_z d\mathfrak{K}_{m_z}).$$

Admettons que les paramètres de $\mathfrak{K}_m$ exprimé en fonction de $\mathfrak{H}$ ne changent pas quand l'élément subit une déformation. On a alors

$$(100)\qquad \frac{d}{dt}(dW_H)_m=\frac{d\tau}{4\pi}\left[\mathfrak{H}_x\frac{d\mathfrak{K}_{m_x}}{dt}\ldots\right]+\frac{d\tau}{4\pi}\,Div\,v\int_0^{\mathfrak{K}_m}(\mathfrak{H}_x d\mathfrak{K}_{m_x}\ldots).$$

L'énergie magnétique contenue dans l'élément de volume est

$$(101)\qquad (dW_H)_{ae}=\frac{d\tau}{4\pi}\int_0^{\mathfrak{K}_{ae}}(\mathfrak{H}_x\,d\mathfrak{K}_{ae_x}\ldots),$$

d'où l'on tire

$$(102)\qquad \frac{\partial}{\partial t}(dW_H)_{ae}=\frac{d\tau}{4\pi}\left(\mathfrak{H}_x\frac{\partial\mathfrak{K}_{ae_x}}{\partial t}\ldots\right).$$

On trouve de même pour l'accroissement par unité de temps des deux parties de l'énergie électrique contenue dans l'élément de volume

$$(103)\quad \frac{d}{dt}(dW_E)_m = d\tau\left[\mathfrak{E}_x\frac{d\mathfrak{D}_{m_x}}{dt}\ldots\right] + d\tau\, Div\, v\int_0^{\mathfrak{D}_m}(\mathfrak{E}_x\, d\mathfrak{D}_{m_x}\ldots),$$

$$(104)\quad \frac{\partial}{\partial t}(dW_E)_{ae} = d\tau\left(\mathfrak{E}_x\frac{\partial\mathfrak{D}_{ae_x}}{\partial t}\ldots\right).$$

L'énergie thermo-chimique développée dans l'élément de volume est considérée comme représentée par l'expression

$$(105)\qquad \frac{d\Psi}{dt} = \frac{d\tau}{4\pi}[\mathfrak{H}_x\mathfrak{J}'_x\ldots] + d\tau\,[\mathfrak{E}_x\mathfrak{J}_x\ldots].$$

La divergence du vecteur Σ, dont la première composante est

$$(106)\qquad \Sigma_x = \frac{1}{4\pi}(\mathfrak{E}_y\mathfrak{H}_z - \mathfrak{E}_z\mathfrak{H}_y),$$

est égale au signe près au premier membre de l'équation (98). Nous avons donc, en multipliant les deux membres de l'équation (98) par $\frac{d\tau}{4\pi}$ et en appelant $d\sigma$ un élément de la surface de $d\tau$ et n la normale à $d\sigma$ (dirigée vers l'intérieur de $d\tau$),

$$(107)\quad \int\Sigma_n d\sigma = \frac{d\Psi}{dt} + \frac{d}{dt}(dW)_m + \frac{\partial}{\partial t}(dW)_{ae} + \frac{d\tau}{4\pi}Div\, v(\mathfrak{H}_x\mathfrak{K}_{m_x}\ldots) +$$

$$+ d\tau\, Div\, v(\mathfrak{E}_x\mathfrak{D}_{m_x}\ldots) - \frac{d\tau}{4\pi}Div\, v\int_0^{\mathfrak{K}_m}\{\mathfrak{H}_x\, d\mathfrak{K}_{mx}\ldots\} -$$

$$- d\tau\, Div\, v\int_0^{\mathfrak{D}_m}\{\mathfrak{E}_x\, d\mathfrak{D}_{m_x}\ldots\} - \frac{d\tau}{4\pi}\left(\mathfrak{H}_x\mathfrak{K}_{m_x}\frac{\partial v_x}{\partial x}\ldots\ldots +\right.$$

$$\left. + \mathfrak{H}_y\mathfrak{K}_{m_x}\frac{\partial v_y}{\partial x} + \mathfrak{H}_x\mathfrak{K}_{m_y}\frac{\partial v_x}{\partial y}\ldots\ldots\right) - d\tau\left(\mathfrak{E}_x\mathfrak{D}_{m_x}\frac{\partial v_x}{\partial x}\ldots\ldots\right),$$

où $(dW)_m = (dW_H)_m + (dW_E)_m$, et $(dW)_{ae} = (dW_H)_{ae} + (dW_E)_{ae}$.

Or on a

$$(108)\qquad (\mathfrak{H}_x\mathfrak{K}_{m_x} + \ldots) = \int_0^{\mathfrak{K}_m}(\mathfrak{H}_x\, d\mathfrak{K}_{m_x}\ldots) + \int_0^{\mathfrak{H}}(\mathfrak{K}_{m_x}\, d\mathfrak{H}_x\ldots),$$

et une relation analogue pour les vecteurs $\mathfrak{E}$ et $\mathfrak{D}_m$. L'équation (107) devient

$$(109)\int \Sigma_n d\sigma = \frac{d\Psi}{dt} + \frac{d}{dt}(dW)_m + \frac{\partial}{\partial t}(dW)_{ae} + \frac{d\tau}{4\pi} Div\, v \int_0^{\mathfrak{H}} (\mathfrak{K}_{m_x} d\mathfrak{H}_x \ldots) +$$

$$+ d\tau\, Div\, v \int_0^{\mathfrak{E}} (\mathfrak{D}_{m_x} d\mathfrak{E}_x \ldots) - \frac{d\tau}{4\pi}\Big(\mathfrak{H}_x \mathfrak{K}_{m_x} \frac{\partial v_x}{\partial x} \ldots$$

$$+ \mathfrak{H}_y \mathfrak{K}_{m_x} \frac{\partial v_y}{\partial x} + \mathfrak{H}_x \mathfrak{K}_{m_y} \frac{\partial v_x}{\partial y} \ldots\Big) - d\tau\Big(\mathfrak{E}_x \mathfrak{D}_{m_x} \frac{\partial v_x}{\partial x} \ldots\Big).$$

Dans cette équation le premier membre représente l'énergie que l'élément de volume, considéré comme immobile [1]), reçoit par unité de temps en vertu du courant d'énergie de Poynting. Les deux premiers termes du second membre représentent l'accroissement par unité de temps des énergies magnétique, électrique, thermo-chimique, appartenant à l'élément de volume considéré comme prenant part au mouvement de la matière. Le troisième terme représente l'accroissement de l'énergie magnétique et de l'énergie électrique appartenant à l'élément de volume considéré comme immobile. C'est donc en intégrant les termes suivants sur le volume total de la matière mobile appartenant au système considéré (qui est supposé exercer une influence négligeable sur tout autre système) qu'on obtient l'accroissement de l'énergie cinétique, etc. de cette matière, ou, si l'on veut, le travail des forces pondéromotrices par unité de temps. Appelant ($\delta x\ \delta y\ \delta z$) le déplacement d'un point matériel par rapport à l'éther dans le temps dt, on a

$$(110) \qquad v_x = \frac{\partial \delta x}{\partial t}, \text{ etc.},$$

et le travail des forces pondéromotrices pendant le temps dt devient

$$(110) \qquad \delta A = -\int d\tau \Big\{ P_{xx}\frac{\partial \delta x}{\partial x} + P_{yy}\frac{\partial \delta y}{\partial y} + P_{zz}\frac{\partial \delta z}{\partial z} +$$

$$+ P_{yz}\Big(\frac{\partial \delta z}{\partial y} + \frac{\partial \delta y}{\partial z}\Big) + P_{zx}\Big(\frac{\partial \delta x}{\partial z} + \frac{\partial \delta z}{\partial x}\Big) + P_{xy}\Big(\frac{\partial \delta y}{\partial x} + \frac{\partial \delta x}{\partial y}\Big)\Big\} +$$

$$+ \frac{1}{2}\int d\tau \Big\{ M_x\Big(\frac{\partial \delta z}{\partial y} - \frac{\partial \delta y}{\partial z}\Big) + M_y\Big(\frac{\partial \delta x}{\partial z} - \frac{\partial \delta z}{\partial x}\Big) + M_z\Big(\frac{\partial \delta y}{\partial x} - \frac{\partial \delta x}{\partial y}\Big)\Big\},$$

où

---

[1]) Par rapport à la terre, ou, si l'on veut, par rapport à l'éther.

$$
(111)\quad \begin{cases}
P_{xx} = \dfrac{1}{4\pi}\Big[\mathfrak{H}_x \mathfrak{K}_{m_x} - \displaystyle\int_0^{\mathfrak{H}} (\mathfrak{K}_{m_x} d\mathfrak{H}_x \ldots)\Big] + \\
\qquad\qquad + \Big[\mathfrak{E}_x \mathfrak{D}_{m_x} - \displaystyle\int_0^{\mathfrak{E}} (\mathfrak{D}_{m_x} d\mathfrak{E}_x \ldots)\Big], \\
\ldots\ldots \\
P_{yz} = \dfrac{1}{8\pi}[\mathfrak{H}_y \mathfrak{K}_{m_z} + \mathfrak{H}_z \mathfrak{K}_{m_y}] + \tfrac{1}{2}[\mathfrak{E}_y \mathfrak{D}_{m_z} + \mathfrak{E}_z \mathfrak{D}_{m_y}], \\
\ldots\ldots \\
M_x = \dfrac{1}{4\pi}[\mathfrak{H}_y \mathfrak{K}_{m_z} - \mathfrak{H}_z \mathfrak{K}_{m_y}] + \ [\mathfrak{E}_y \mathfrak{D}_{m_z} - \mathfrak{E}_z \mathfrak{D}_{m_y}]. \\
\ldots\ldots
\end{cases}
$$

En transformant par une intégration partielle le premier terme du second membre de l'équation (110), on obtient

$$
(112)\qquad \delta A = \int d\tau \Big\{\Big(\frac{\partial P_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial P_{xy}}{\partial y} + \frac{\partial P_{xz}}{\partial z}\Big)\delta x +
$$
$$
+ \Big(\frac{\partial P_{yx}}{\partial x} + \frac{\partial P_{yy}}{\partial y} + \frac{\partial P_{yz}}{\partial z}\Big)\delta y + \Big(\frac{\partial P_{zx}}{\partial x} + \frac{\partial P_{zy}}{\partial y} + \frac{\partial P_{zz}}{\partial z}\Big)\delta z\Big\}
$$
$$
+ \tfrac{1}{2}\int d\tau \Big\{M_x \Big(\frac{\partial \delta z}{\partial y} - \frac{\partial \delta y}{\partial z}\Big) \ldots\Big\},
$$

où $P_{xy} = P_{yx}$, etc.

Cette équation montre que la force pondéromotrice par unité de volume a pour première composante

$$
(113)\qquad f_x = \frac{\partial P_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial P_{xy}}{\partial y} + \frac{\partial P_{xz}}{\partial z} \ldots
$$

En outre chaque élément de volume est sollicité par un moment $M d\tau$. Ce moment directeur n'existe que dans les substances anisotropes, où la force et la polarisation appartenant à la matière peuvent ne pas avoir la même direction.

§ 9. Reprenons maintenant la théorie de Hertz, telle qu'il l'a donnée lui-même; posons à cet effet dans l'équation (113)

$$
(114)\qquad \begin{cases}
\mathfrak{D}_{ae} = 0, \\
\mathfrak{K}_{ae} = 0, \\
\mathfrak{D} = \dfrac{K}{4\pi}\mathfrak{E}, \\
\mathfrak{K} = \mu \mathfrak{H},
\end{cases}
$$

et considérons μ et K en chaque point comme des constantes déterminées, ne changeant pas quand le corps considéré se déforme.

L'équation (113), jointe aux équations (111), donne alors pour la première composante de la force pondéromotrice

$$f_x = f_{1x} + f_{2x}, \tag{115}$$

où

$$\begin{cases} f_{1x} = m\,\mathfrak{H}_x + \mu\,(\mathfrak{H}_z\mathfrak{C}_y - \mathfrak{H}_y\mathfrak{C}_z) - \dfrac{1}{8\pi}\,\mathfrak{H}^2\dfrac{\partial\mu}{\partial x}, \\ f_{2x} = e\,\mathfrak{E}_x - \dfrac{K}{4\pi}(\mathfrak{E}_z\mathfrak{E}'_y - \mathfrak{E}_y\mathfrak{E}'_z) - \dfrac{1}{8\pi}\,\mathfrak{E}^2\dfrac{\partial K}{\partial x}. \end{cases} \tag{116}$$

Les équations (116) se déduisent immédiatement des valeurs de $P_{xx}\ldots P_{zz}$ données par HERTZ.

M. POINCARÉ [1]) arrive, en partant des mêmes hypothèses, à un résultat différent. Au lieu de f_{1x} il trouve

$$f_1'{}_x = m_a\,\mathfrak{H}_x + (\mathfrak{H}_z\mathfrak{C}_y - \mathfrak{H}_y\mathfrak{C}_z), \tag{117}$$

où m_a, la densité du magnétisme apparent, a la valeur $\frac{1}{4\pi}\,Div\,\mathfrak{H}$. M. POINCARÉ ne considère que le cas où les corps indéformables possèdent seuls une constante μ différente de l'unité. Quant aux forces, dont les premières composantes sont $\left[m\,\mathfrak{H}_x - \frac{1}{8\pi}\,\mathfrak{H}^2\frac{\partial\mu}{\partial x}\right]$ et $[m_a\,\mathfrak{H}_x]$, M. COHN [2]) a démontré que pour tous les corps indéformables, se trouvant dans un milieu où $\mu = 1$, elles donnent les mêmes résultantes et les mêmes moments. Mais dans le terme $\mu\,(\mathfrak{H}_z\,\mathfrak{C}_y - \mathfrak{H}_y\,\mathfrak{C}_z)$ M. POINCARÉ omet à tort le facteur μ [3]). Pour le faire voir, nous calculerons en

---

[1]) „Electricité et Optique", § 325.

[2]) „Das electromagnetische Feld", p. 101.

[3]) Une remarque analogue doit être faite pour la valeur que M. POINCARÉ attribue à la force f_2. M. POINCARÉ donne à l'accroissement de l'énergie magnétique par unité de temps la forme

$$\int U_0\,d\tau + \int (f'_{1x}\,v_x + f'_{1y}\,v_y + f'_{1z}\,v_z)\,d\tau,$$

en disant: „La première intégrale exprime l'énergie fournie par la pile moins l'énergie dépensée sous forme de chaleur de JOULE, effet PELTIER, etc. Il suffit pour s'en convaincre de remarquer que ce terme est indépendant de la matière. Il a donc même expression que dans le cas des milieux en repos... La seconde

partant de l'équation (116) le moment D qu'un aimant, mobile autour de son axe de symétrie, éprouve quand on fait passer par cet aimant un courant électrique d'intensité i. Ce calcul n'est qu'une vérification, car le résultat auquel nous devons parvenir nous est connu d'avance. Le courant est supposé linéaire, un courant quelconque pouvant être considéré comme un faisceau de courants linéaires. Soient B et A (fig. 3) les points où le courant entre dans l'aimant et en sort. Je dis qu'on a

$$(118) \qquad D = \frac{i}{2\pi} \text{ [flux d'induction à travers la surface de révolution décrite par } AB\text{]}.$$

En effet, soit E la force électromotrice de la pile. On aura, lorsque ω est devenu constant,

$$(119) \qquad Ei = i^2 R + D\omega,$$

R étant la résistance, ou

$$(120) \qquad iR = E - D\frac{\omega}{i}.$$

La rotation engendre donc une force électromotrice $-D\frac{\omega}{i}$, c.à d. que le moment D s'obtient en multipliant par $\frac{-i}{\omega}$ les deux membres de l'équation (64). L'équation (118) est donc démontrée. Vérifions-la en nous servant de l'équation (116).

Nous verrons que le moment dû à la force f_2 est nul. Le moment dû à la force f_1 a pour expression

$$(121) \quad D = \int d\tau [m(x\mathfrak{H}_y - y\mathfrak{H}_x) + \mu\{\mathfrak{C}_z(x\mathfrak{H}_x + y\mathfrak{H}_y) - \mathfrak{H}_z(x\mathfrak{C}_x + y\mathfrak{C}_y)\}];$$

l'intégrale est étendue au volume de l'aimant.

On peut écrire

$$(122) \qquad D = \int d\tau [mr\mathfrak{H}_s + \mu r(\mathfrak{H}_r\mathfrak{C}_z - \mathfrak{H}_z\mathfrak{C}_r)],$$

---

intégrale représente le travail des forces extérieures que nous avons invoquées pour équilibrer les actions mécaniques produites par le champ. — Rien n'indique que M. Poincaré dans son calcul aurait réussi à diviser l'accroissement de l'énergie magnétique en deux parties, dont l'une serait constituée exclusivement par le travail des forces pondéromotrices.

en prenant les directions de r et de s comme l'indique la fig. 4.

Comme il n'y a pas de rotation pour $\mathfrak{C} = 0$, il suffit de prendre pour $\mathfrak{H}_s$ la composante de la force magnétique due au courant. Si le corps n'était pas aimanté, le courant ne pourrait le faire tourner; il suffit donc de prendre pour $\mathfrak{H}_r$ et $\mathfrak{H}_z$ les composantes de la force magnétique due à l'aimant. Le moment peut être divisé en deux parties. En posant $d\tau = dr\,ds\,dz$, on peut écrire pour la première partie

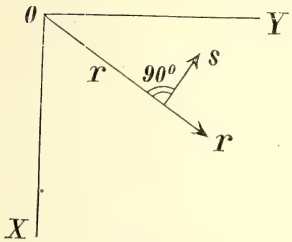


Fig. 4.

$$(123) \qquad D_1 = \int dz \int m\,r\,dr \int \mathfrak{H}_s\,ds,$$

$\mathfrak{H}$ étant la force magnétique due au courant. $\int \mathfrak{H}_s ds$ est nul pour toutes les circonférences auxquelles le courant est extérieur. Cette intégrale a la valeur $4\pi i$ pour les autres circonférences. On a donc

$$(124) \qquad D_1 = 4\pi i \int dz \int mr\,dr,$$

l'intégration étant étendue au volume V, compris entre une partie P de la surface de l'aimant et la surface S que décrit dans l'aimant, en tournant autour de l'axe OZ, une ligne qui coïncide avec le courant à un moment donné. Or la quantité de magnétisme située dans le volume V est

$$(125) \qquad \mathfrak{M} = \int dz \int 2\pi\,mr\,dr.$$

On a donc

$$(126) \qquad D_1 = 2\,i\,\mathfrak{M}.$$

La seconde partie du moment est

$$(127) \qquad D_2 = \int d\tau . \mu\,r\,(\mathfrak{H}_r \mathfrak{C}_z - \mathfrak{H}_z \mathfrak{C}_r).$$

En appelant n la normale à la surface S (dirigée vers l'intérieur du volume V) et dl un élément du méridien de cette surface, on trouve

$$(128) \qquad D_2 = \frac{i}{2\pi} \int 2\,\pi\,r\,dl . \mu\,\mathfrak{H}_n,$$

l'intégrale étant étendue au méridien entier situé dans l'aimant.

On a ainsi

$$(129) \qquad D = D_1 + D_2 = \frac{i}{2\pi}[4\pi\mathfrak{M} + \int 2\pi r\, dl . \mu \mathfrak{H}_n].$$

Dans cette équation la quantité $\mathfrak{M}$ est égale à l'intégrale de $-Div\, I$ étendue au volume V + l'intégrale de I_n étendue à la surface P (la normale n étant dirigée vers l'extérieur). Il en résulte qu'on peut prendre pour $\mathfrak{M}$ l'intégrale de I_n étendue à la surface S. D est donc égal au produit de $\frac{i}{2\pi}$ par l'intégrale de $4\pi I_n + \mu \mathfrak{H}_n$, c. à d. de $\mathfrak{B}_n$, étendue à la surface S, et comme la distribution de $\mathfrak{B}$ est solénoïdale, D est égal au produit de $\frac{i}{2\pi}$ par l'intégrale de $\mathfrak{B}_n$ étendue à la surface de révolution décrite par une ligne quelconque qui joint les points A et B. Ce résultat est conforme à l'équation (118).

Reste à prouver que la force f_2 donne un moment nul. Ce moment a pour expression

$$(130) \qquad D' = \int dz \int er\, dr \int \mathfrak{E}_s ds + \int d\tau . Kr(\mathfrak{E}_r \mathfrak{E}'_z - \mathfrak{E}_z \mathfrak{E}'_r).$$

Le premier terme est nul vu que le nombre des lignes d'induction passant par une circonférence s quelconque demeure constant. Dans le second terme on peut prendre comme courant magnétique le courant magnétique dû à l'aimant seul; or ce courant est $v\, Div\, \mathfrak{K} + Rot[\mathfrak{K} . v]$; il a la direction s, le second terme est donc nul, et l'on a $D' = 0$.

Dans la théorie plus générale que nous avons développée au § 8 le moment exercé sur l'aimant est, d'après l'équation (94),

$$(131) \quad D = \frac{i}{2\pi}[(\text{flux d'induction})_m \text{ à travers la surface décrite par } AB].$$

Remarquons que dans l'éther les expressions f_1 et f_2 ne sont pas nulles. Mais le calcul de ces expressions dans l'éther n'a pas de sens: suivant l'équation (109) les forces pondéromotrices n'existent que dans la matière [1]).

[1]) Lorentz. „Versuch einer Theorie der elektrischen und optischen Erscheinungen in bewegten Körpern", § 17: „Das Einfachste wäre wohl, anzunehmen, dass auf ein Volum-element des Aethers, als Ganzes betrachtet, nie eine Kraft wirkt, oder selbst den Begriff der Kraft auf ein solches Element, das doch nie von der Stelle rückt, nicht einmal anzuwenden."

§ 10. HERTZ ne touche pas à la question de savoir si les courants moléculaires d'AMPÈRE existent. Quelques auteurs ont cru que les expériences sur la charge qu'acquiert un aimant tournant pourraient servir à trancher cette question [1]).

Dans des théories plus modernes on a remplacé les courants d'AMPÈRE par des électrons tournants ou décrivant des orbites de dimensions moléculaires. Les considérations de M. VOIGT [2]) et de M. J. J. THOMSON [3]) portent à croire qu'une théorie de ce genre aura de la peine à se mettre d'accord avec l'expérience. Quant à l'induction unipolaire, aucun calcul sur ce phénomène, considéré au point de vue de la théorie des électrons, n'a encore été publié, et les résultats auxquels un calcul de ce genre peut conduire me sont inconnus.

Mais ici se pose une question d'un ordre plus général. Supposons qu'avec cette théorie — ou une autre — on ait réussi à calculer la distribution des charges électriques dont il est question, et que l'expérience ait confirmé les prévisions de la théorie. Quelle en sera alors l'utilité? On répondra que la théorie aura servi à nous faire connaître la véritable forme (ou du moins une forme moins imparfaite) des équations fondamentales. Mais n'est-il pas plus simple de commencer par chercher expérimentalement la véritable forme de ces équations? Et quand nous l'aurons trouvée, sera-t-il bien nécessaire d'inventer un mécanisme plus ou moins compliqué capable de rendre compte des mêmes phénomènes? [4])

---

[1]) GROTRIAN, „Elektrometrische Untersuchungen": „Die Frage nach dem Sitze der elektromotorischen Kraft berührt den Inductionsvorgang und die Grundvorstellung über das Wesen des Magnetismus aufs innigste. Sie kann, wie zuerst BEER (1855) hervorgehoben hat, entschieden werden, wenn es gelingt das Vorhandensein oder Nichtvorhandensein von elektrischen Spannungen auf dem rotierenden Magneten nachzuweisen." — „Allerdings ist das Vorhandensein freier Elektrizität im offenen Unipolarkreise nachgewiesen, aber die Frage nach dem Sitze der elektromotorischen Kraft und die eng damit zusammenhängende ob die Molecularmagnete auf magnetische Flüssigkeiten oder auf Molecularströme zurückzuführen sind, ist damit noch nicht beantwortet. Denn neben dem Magneten sind äussere Leiterteile vorhanden, welche durch die zum Elektrometer führende Drähte gebildet werden."

[2]) „Elektronenhypothese und Theorie des Magnetismus", *Ann. d. Phys.*, 9, 1902.

[3]) „The magnetic properties of systems of corpuscles describing circular orbits", *Phil. Mag.*, 6, 1903.

[4]) HERTZ, „Prinzipien der Mechanik", Vorwort (par v. HELMHOLTZ, 1894): „Englische Physiker, wie Lord KELVIN in seiner Theorie der Wirbelatome, und MAXWELL in seiner Annahme eines Systems von Zellen mit rotierendem

D'ailleurs, depuis la découverte du principe de la conservation de l'énergie, il n'y a pas de raison suffisante pour maintenir l'hypothèse d'Ampère. C'est ce qui résulte des considérations suivantes. Maxwell [1]) écrit pour l'énergie potentielle dans un champ isotrope dû à des aimants seuls

$$U = -\tfrac{1}{2}\int (\mathfrak{H}_x I_x \ldots)\, d\tau. \tag{132}$$

Cette équation est déduite par lui de la théorie des actions à distance. En transformant cette équation d'après la méthode du § 633, nous trouvons, en ayant égard à l'équation (7),

$$U = \frac{1}{8\pi}\int \mu\, \mathfrak{H}^2\, d\tau. \tag{133}$$

Dans un autre champ isotrope dû à des courants seuls, Maxwell trouve une énergie cinétique

$$T = \frac{1}{8\pi}\int \mu\, \mathfrak{H}^2\, d\tau. \tag{134}$$

Dans le cas des aimants le travail des forces pondéromotrices est $-\delta U$. Dans celui des courants le travail des forces pondéromotrices — l'intensité des courants étant supposée constante — est $+\delta T$; c'est ce que Maxwell [2]) tire des équations de Lagrange.

Or, si nous considérons un système de courants équivalent à un système d'aimants donné — je veux dire un système de courants auquel appartient en chaque point le même vecteur $\mathfrak{B}$ qu'au système d'aimants —, on aura

$$-\delta U = \delta T, \tag{135}$$

de sorte que les forces pondéromotrices qu'éprouvent les deux systèmes seront les mêmes. L'équation (135) résulte des équations

---

Inhalt, die er seinem Versuch einer mechanischen Erklärung der elektromagnetischen Vorgänge zu Grunde gelegt hat, haben sich offenbar durch ähnliche Erklärungen besser befriedigt gefühlt, als durch die blosse allgemeinste Darstellung der Thatsachen und ihrer Gesetze, wie sie durch die Systeme der Differentialgleichungen der Physik gegeben wird. Ich muss gestehen dass ich selbst bisher an dieser letzteren Art der Darstellung festgehalten und mich dadurch am besten gesichert fühlte."

[1]) „Electricity and Magnetism", § 632.

[2]) „Electricity and Magnetism", § 580.

$$(136)\quad \begin{cases} T = \dfrac{1}{8\pi}\displaystyle\int \frac{\mathfrak{B}^2}{\mu}\, d\tau, \\ U = \dfrac{1}{8\pi}\displaystyle\int \mu \mathfrak{H}^2 d\tau = -\frac{1}{8\pi}\int \frac{\mathfrak{B}^2}{\mu}\, d\tau + 2\pi \int \frac{I^2}{\mu}\, d\tau. \end{cases}$$ [1])

Du temps d'Ampère, le fait que ces deux systèmes éprouvent les mêmes forces pondéromotrices pouvait suffire pour faire croire qu'on avait affaire à des systèmes identiques.

Il n'en était pas de même du temps de Maxwell. Dans le champ dû aux aimants le principe de la conservation de l'énergie est satisfait lorsque U diminue d'une quantité égale au travail des forces pondéromotrices. Mais dans le champ dû aux courants — supposés constants — ce travail est égal à l'*accroissement* de l'énergie T. Comment la compensation se fait-elle pour des courants où l'énergie chimique et la chaleur n'entrent pas en jeu? C'est ce que Maxwell ne dit pas. Il a donc tort de dire [2]) „that we obtain a perfectly consistent system only when we adopt Ampère's theory of molecular currents".

Maxwell ne voyait pas clairement qu'en abandonnant les actions à distance on doit abandonner la division ancienne de l'énergie en deux catégories, cinétique et potentielle. Or, si l'énergie est une, les équations de Lagrange ne peuvent jouer le rôle important que Maxwell leur attribue dans certaines parties de son traité.

Si les courants d'Ampère n'existent pas, dirons-nous qu'un aimant est composé de molécules magnétiques à deux pôles chacune? Dans cette hypothèse, la quantité de magnétisme $\mathfrak{M}$, dont il était question dans l'équation (126), ne diffère de zéro que par le fait qu'un certain nombre de ces molécules se trouvent moitié dans le volume V, moitié dehors, et la même chose est vraie pour la partie de la force électromotrice due à l'induction unipolaire qui correspond au moment D_1, savoir $-2\omega\mathfrak{M}$. C'est l'explication de Weber (1839), qui a donné à l'induction unipolaire son nom. Quels que puissent être les avantages de cette hypothèse ancienne, il est certain que la vraie forme des équations fondamentales peut être cherchée indépendamment de l'invention d'un mécanisme quelconque. Seulement les théories anciennes et la théorie des électrons ont

---

[1]) Voir pour cette dernière équation: „Das elektromagn. Feld", p. 300.

[2]) § 637 et § 638 („Magnetic and Elektrokinetic Energy compared").

l'avantage d'éviter les difficultés relatives à la couche de passage (voir le § 4); il faut avouer qu'il y a dans la considération des couches de passage quelque chose d'artificiel qui déplait, et qu'on ne voit pas bien quelles sont les meilleures hypothèses à faire concernant ces couches.

§ 11. Les expériences suivantes demandent à être faites:

1) Mesurer le courant d'induction unipolaire pour une sphère aimantée ou pour tout autre corps aimanté de telle forme que le champ peut être calculé exactement d'après les équations primitives de HERTZ;

2) Mesurer ce même courant pour un corps conducteur sans aimantation, de même forme que celui dont il était question dans la première expérience et placé dans un champ tel que l'induction magnétique est la même en chaque point des deux corps;

3) Mesurer la différence de potentiel entre deux ou plusieurs points du premier corps et entre deux ou plusieurs points correspondants du second corps;

4) Mesurer la différence de potentiel entre deux ou plusieurs points correspondants d'un corps diélectrique de même forme, placé dans un champ tel que l'induction magnétique est en chaque point du corps la même que pour les deux corps conducteurs considérés.

A ces expériences il faut peut-être ajouter la suivante:

5) Répéter avec un aimant permanent l'expérience de HOPPE (§ 7) pour établir définitivement qu'il n'y a pas de courant dans un fil conducteur attaché en deux points d'un aimant et tournant avec lui.

Ces expériences pourront nous apprendre quelle est la partie de l'énergie magnétique qu'un corps aimanté, en tournant dans un champ magnétique extérieur, entraîne dans sa rotation.

Utrecht, le 10 avril 1904.

Critique de l'article intitulé: „Considérations sur l'induction unipolaire, etc."; par l'auteur.

L'idée fondamentale de cet article — voir § 1 et § 10 — est la suivante: *La considération du parallélisme qui existe entre les grandeurs électriques et magnétiques possède encore aujourd'hui — autant et peut-être plus que la considération de certains mécanismes de dimensions moléculaires — une valeur heuristique.*

La façon dont cette idée a été développée dans mon article est en grande partie incorrecte: les équations (86) et (87), où j'ai essayé d'introduire une distinction entre la polarisation appartenant à la matière et la polarisation appartenant à l'éther, sont complètement inadmissibles. On voit aisément par exemple que, la divergence du vecteur $\mathfrak{B}_m$ — équation (90) — étant nulle, l'équation (94) se réduit à $\int \mathfrak{E}_s \, ds = 0$. Les remarques faites à propos des équations (86) et (87) et les calculs où elles jouent un rôle, n'ont donc pas la moindre valeur.

En écrivant cet article je n'avais pas lu attentivement le mémoire de M. E. Cohn („Ueber die Gleichungen, etc.", Ann. d. Phys. 7, 1902).

Je me vois donc obligé de reprendre le sujet dans un article suivant où, je l'espère, les calculs incorrects seront évités. En attendant, je demande pardon au lecteur d'avoir manqué au devoir le plus élémentaire de tout auteur, celui de soumettre son ouvrage à la critique *avant* de le livrer à l'impression.

Quant au résultat des expériences de M. Grotrian, dont il est question au § 7, j'y ai sans doute attaché une trop grande importance: le résultat d'une seule série d'expériences de ce genre ne peut guère être considéré comme définitivement acquis.

Je dois ajouter que, sauf quelques corrections, l'article a été écrit en Déc. 1903.

La méthode dont je me suis servi pour calculer le champ électrique dans certains cas particuliers — voir § 6 — m'a été indiquée par M. Lorentz.

Utrecht, le 23 Oct. 1904.

REMARQUES AU SUJET DE LA NOTE PRÉCÉDENTE

PAR

H. A. LORENTZ.

Je me permets d'ajouter quelques mots à la critique qu'on vient de lire et d'indiquer brièvement l'origine de l'erreur signalée par M. Vollgraff et que je regrette beaucoup de ne pas avoir remarquée lorsque j'ai lu, d'abord l'appendice à la thèse de doctorat où elle se trouve pour la première fois, et plus tard le manuscrit du mémoire précédent.

Les phénomènes d'induction unipolaire que M. Vollgraff a étudiés présentent une certaine analogie avec la production d'un champ magnétique par la rotation d'un corps non-conducteur dans un champ électrique, effet qui a été découvert par M. Röntgen et qu'il convient de considérer d'abord. Supposons, pour fixer les idées, que le corps diélectrique ait la forme d'un disque circulaire et qu'il se trouve entre les plateaux d'un condensateur, de sorte qu'il soit traversé dans la direction de son épaisseur par des lignes de force électriques. Il sera alors le siège d'un déplacement diélectrique D, dont la grandeur est liée à celle de la force électrique E par la formule

$$D = \varepsilon E,$$

dans laquelle ε est la constante diélectrique du corps.

Dans ces circonstances, une rotation du disque autour de son axe fait naître un champ magnétique qu'on peut regarder comme dû à un certain système de courants circulaires („courant de Röntgen"), de sorte que, pour évaluer l'effet, il suffit d'indiquer la distribution et l'intensité de ces courants. C'est ce qu'on peut faire p. e. en se basant sur les équations proposées par Hertz; on est alors conduit à une formule contenant la vitesse de rotation et le vecteur D.

Les expériences de M. Eichenwald ont montré que cette formule ne saurait être admise et que le vecteur D y doit être remplacé par

$$D' = (\varepsilon - \varepsilon_0) E,$$

ε_0 désignant la constante diélectrique de l'éther. On peut se rendre compte de ce résultat en supposant que l'éther contenu dans le disque ne soit pas entraîné par la rotation et que le vecteur D puisse être décomposé en deux parties, l'une $\varepsilon_0 E$ appartenant à l'éther et l'autre $(\varepsilon - \varepsilon_0) E$ à la matière pondérable. L'éther n'étant pas mis en mouvement, on peut concevoir que le dernier vecteur seul entre en jeu dans un effet causé par la rotation.

Si l'on veut faire ressortir le parallélisme entre l'induction unipolaire et le phénomène dont nous venons de parler, il est utile d'introduire la notion d'un „courant magnétique". On peut parler d'un tel courant dans tous les cas où le vecteur B que Maxwell nomme l'induction magnétique subit un changement; on a ainsi l'avantage de pouvoir énoncer la loi fondamentale des courants induits sous une forme analogue à la règle qui détermine l'action magnétique d'un courant électrique. Supposons p. e. qu'un anneau de fer soit aimanté dans la direction de sa circonférence et que cette aimantation vienne à changer. On dira alors qu'il y a dans le fer un courant magnétique, et que celui-ci produit, dans un fil enroulé sur l'anneau, une force électrique comparable à la force magnétique qui existerait si l'anneau était parcouru par un courant électrique.

Considérons maintenant un morceau de fer ou d'acier dans lequel il y a un champ magnétique et auquel, pour simplifier, nous donnerons la forme d'un corps de révolution. Supposons de plus que le champ soit symétrique autour de l'axe du corps, la direction de la force magnétique H étant partout située dans un plan passant par cette ligne. Cela posé, une rotation du corps autour de l'axe produira les forces électriques qui se montrent dans les expériences bien connues sur l'induction unipolaire, et qui peuvent être regardées comme l'effet d'un système de courants magnétiques circulaires. Or, si l'on veut calculer ces derniers au moyen de considérations théoriques, il y a lieu de distinguer les deux cas, où l'éther serait entraîné et où il resterait en repos. Dans le premier cas on peut arriver à une équation de la même forme que la première formule pour le courant de Röntgen que nous avons mention-

née, le déplacement diélectrique D étant maintenant remplacé par l'induction magnétique B. Si, au contraire, on adopte la seconde hypothèse, cette équation peut être mise en doute. En effet, il semble naturel d'admettre alors pour l'induction magnétique quelque chose d'analogue à ce que les expériences de M. Eichenwald ont montré être vrai dans le cas du déplacement diélectrique, c'est-à-dire de supposer que le vecteur B puisse être décomposé, lui aussi, en deux parties B_1 et B_2, dont la seconde seule, attachée pour ainsi dire à la matière pondérable, détermine le courant magnétique dont il s'agit.

Voilà l'idée que M. Vollgraff a voulu développer. En l'essayant, il a rencontré une difficulté. Si la décomposition du vecteur total B est faite d'une manière quelconque, si p. e. on prend pour B_1 le vecteur $\mu_0 H$, où μ_0 est la constante magnétique de l'éther, on trouve que l'intégrale de la force électrique prise le long d'une ligne fermée située dans le corps tournant, n'est pas, en général 0. Il se produirait donc des courants électriques, non seulement à l'intérieur de l'aimant lui-même, mais aussi dans un fil conducteur reliant deux points de sa surface et tournant avec lui. En soi, ce résultat n'a rien qui doive nous étonner ou qui soit inadmissible. Il est vrai que le développement de chaleur dans l'aimant devrait être accompagné d'un ralentissement de la rotation, mais on peut très bien concevoir qu'un aimant tournant dans un éther immobile éprouvât une certaine résistance.

Cependant, les expériences n'ayant fourni aucune indication de courants existant à l'intérieur d'un système tournant, M. Vollgraff a voulu échapper à la nécessité de les admettre. Il a indiqué la condition qu'il faut pour cela imposer au vecteur B_1, mais ce que nous n'avons pas remarqué, c'est que, si on évite de cette manière la difficulté mentionnée, il devient en même temps impossible d'expliquer le courant qui se produit dans les expériences ordinaires avec un fil conducteur immobile.

Il paraît donc que, dans le cas dont nous nous sommes occupés, c'est bien l'induction magnétique B totale qui détermine le courant magnétique et les effets d'induction unipolaire.

LA VARIATION DE LA GRANDEUR b DE L'ÉQUATION D'ÉTAT CONSIDÉRÉE COMME UNE DIMINUTION APPARENTE DE LA MOLÉCULE,

PAR

J. D. VAN DER WAALS.

Dans un travail précédent [1]) j'ai tâché de faire voir que les grandes différences, que l'on trouve entre les allures expérimentale et théorique des isothermes, disparaissent en grande partie quand on admet une variabilité de la grandeur b avec le volume. J'ai fait remarquer alors que cette diminution de b avec le volume peut être conçue de deux façons; on la peut notamment considérer, soit comme une diminution de volume réelle, produite par une compression due aux chocs contre les molécules voisines, soit comme une diminution apparente due à une pénétration mutuelle des sphères de distance. Dans le travail en question je suis parti de l'idée d'une diminution réelle; je me propose maintenant de traiter, comme pendant, l'hypothèse d'une quasi-diminution.

Pour le moment il me semble impossible de décider laquelle des deux manières de voir, au sujet de la cause de la variabilité de b, est la bonne. Il n'est pas impossible que les deux causes se combinent. Une étude expérimentale minutieuse de la compressibilité d'une substance monoatomique contribuera certainement à trancher la question.

Ce sont surtout les recherches de M. Boltzmann qui ont rendu très probable l'existence d'une diminution apparente. J'en ai déjà dit un mot dans le travail cité; qu'il me soit permis de répéter le passage:

„Dans ses Vorlesungen", ai-je dit, „M. Boltzmann, se basant sur cette hypothèse que l'état d'équilibre, c. à d. d'entropie maxima, coïncide avec l'état le plus probable, a dû tenir compte de la probabilité

---

[1]) Ces *Archives*, (2), 9, 1, 1904.

de coïncidence des sphères de distance; et en composant l'expression qu'il avait trouvé de cette manière pour l'entropie maxima avec

$$R\int\frac{dv}{v-b}$$

(l'entropie à l'état d'équilibre d'après l'équation d'état), il a pu déterminer quelques-uns des coefficients dans l'expression:

$$b=b_l\left\{1-\alpha\left(\frac{b_l}{v}\right)+\beta\left(\frac{b_l}{v}\right)^2\ldots\right\},$$

Cette méthode est indirecte. J'ai moi-même tâché de déterminer l'influence de la pénétration des sphères de distance sur la grandeur de la pression. Les valeurs trouvées pour les coefficients par ces deux méthodes n'étaient pas les mêmes. M. J. D. VAN DER WAALS JR. a fait voir plus tard [1]) que par la méthode directe on retrouve pour α la même valeur que M. BOLTZMANN, si l'on conçoit l'influence sur la pression un peu autrement que je ne l'ai fait. Depuis je suis tenté d'admettre comme exacts les coefficients calculés par M. BOLTZMANN [1])."

Dans les pages suivantes, je me propose maintenant de calculer la valeur des constantes α et β, en partant des propriétés du point critique. Du moins aussi loin que cela est possible.

Pour de très grandes valeurs de v on peut admettre, comme approximation:

$$b=b_l\left(1-\alpha\frac{b_l}{v}\right). \tag{1}$$

On reconnaît à la déduction même des grandeurs α, β etc., que leurs valeurs successives vont en décroissant et cette décroissance est probablement rapide. Aussi longtemps que $\frac{b_l}{v}<1$ nous pouvons donc nous contenter d'un petit nombre de termes, et, si $\frac{b_l}{v}$ est une petite fraction, le nombre des termes à considérer est même si petit que l'expression (1) fait connaître la valeur de b d'une manière suffisamment précise. Il est vrai que nous ne savons pas a priori quelle est la valeur de $\frac{b_l}{v}$ au point critique; nous ne sommes donc pas certains qu'en admettant

[1]) Ces *Archives*, (2), 8, 825, 1903.

pour b l'expression précédente la valeur de α, déduite des propriétés du point critique, sera assez rapprochée de sa vraie valeur. A proprement parler, la valeur ainsi calculée ne nous permettra pas de décider complètement si $\alpha = \frac{3}{8}$, ainsi qu'il résulte des calculs de M. Boltzmann, ou bien égal à $\frac{15}{32}$, comme il résultait des miens. Nous ne réussirions pas mieux d'ailleurs en conservant un plus grand nombre de termes dans l'expression en série de b. Mais, comme les termes successifs sont alternativement positifs et négatifs, on peut s'attendre à ce que la vraie valeur de α soit située entre celles que l'on obtient par le calcul, d'une part en prenant pour b une forme où n'entre que le seul terme avec α, d'autre part une forme où l'on fait entrer α et β à la fois.

Si nous commençons donc par poser

$$b = b_l\left(1 - \alpha\frac{b_l}{v}\right),$$

nous avons

$$\frac{db}{dv} = +\alpha\left(\frac{b_l}{v}\right)^2$$

et

$$-v\frac{d^2b}{dv^2} = 2\alpha\left(\frac{b_l}{v}\right)^2.$$

Puisqu'au point critique

$$\left(\frac{dp}{dv}\right)_T \text{ et } \left(\frac{d^2p}{dv^2}\right)_T$$

sont nuls, nous avons les trois équations

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

$$0 = \frac{RT\left(1 - \frac{db}{dv}\right)}{(v-b)^2} - \frac{2a}{v^3}$$

et

$$\frac{\frac{d^2b}{dv^2}}{1 - \frac{db}{dv}} + 2\frac{1 - \frac{db}{dv}}{v-b} = \frac{3}{v}.$$

Posant $\frac{b_l}{v} = \varkappa$, nous obtenons pour $\varkappa_c$ la valeur suivante:

$$\varkappa_c = \frac{1 + 6u - 3u^2}{3 - u}$$

où u représente $\alpha \varkappa_c^2$.

Nous trouvons une deuxième relation entre $\varkappa_c$ et u en considérant comme connue la valeur de $\frac{pv}{RT}$ au point critique. Pour un grand nombre de substances la valeur de ce produit est environ $0{,}275 = \frac{11}{40}$. Représentons-la provisoirement par la lettre k. Nous avons ainsi

$$k = \frac{v}{v - b} - \frac{a}{vRT}$$

ou bien

$$k = \frac{v}{v - b} - \frac{1}{2}\left(\frac{v}{v - b}\right)^2\left(1 - \frac{db}{dv}\right).$$

Il s'ensuit l'équation:

$$2k(1 - \varkappa_c + u)^2 = 1 - 2\varkappa_c + 3u,$$

qui, combinée avec

$$\varkappa_c = \frac{1 + 6u - 3u^2}{3 - u},$$

permet de calculer $\varkappa_c$ et u.

On satisfait aux deux équations en posant $u = 1$ et $\varkappa_c = 2$; mais la valeur de b qui correspond à $\varkappa = 2$ ne peut certainement pas être considérée comme approchée. Ce système de valeurs doit donc être rejeté [1]). Du système restant, la valeur de u est déterminée par l'équation:

$$8k(1 - u)^3 = (3 - u)(1 - 3u).$$

Cette valeur de u dépend donc de la grandeur k. Si l'on avait $k = \frac{3}{8}$, u serait nul. Cette valeur de k est celle que l'on trouve, comme

---

[1]) Ce système correspond à

$$v = b \text{ et } \frac{db}{dv} = 1.$$

on sait, pour $\left(\frac{pv}{RT}\right)_c$ en considérant b comme invariable. Si l'on pose $u = 0{,}2$, la valeur de k devient 0,2735, et cette valeur est tellement rapprochée de la valeur expérimentale que nous pouvons admettre la valeur $u = 0{,}2$ comme exacte. Si nous avions posé $u = 0$, nous aurions trouvé $\varkappa_c = \frac{1}{3}$; à présent, avec $u = 0{,}2$, nous obtenons

$$\varkappa_c = 0{,}743.$$

De $u = \alpha\varkappa_c^2 = 0{,}2$ nous déduisons $\alpha = 0{,}361$, ce qui est très rapproché de la valeur $\frac{3}{8}$ calculée par M. Boltzmann [1]).

A l'aide des valeurs

$$\varkappa_c = 0{,}743 \text{ et } u = \alpha\varkappa_c^2 = 0{,}2,$$

nous trouvons

$$\left(\frac{b}{v}\right)_c = 0{,}543, \qquad RT_c = 0{,}283\,\frac{a}{b_c} = \frac{7{,}641}{27}\,\frac{a}{b_c}$$

et

$$p_c = 0{,}04203\,\frac{a}{b_c^2} = \frac{1}{23{,}8}\,\frac{a}{b_c^2}.$$

Pour b_c nous trouvons ainsi:

$$b_c = \frac{RT_c}{p_c}\,\frac{0{,}042}{0{,}283} \text{ ou environ } b_c = \frac{RT_c}{7p_c}.$$

Si nous n'avions pas admis une variabilité de b, nous aurions trouvé pour cette grandeur la valeur connue $\frac{RT_c}{8p_c}$. Maintenant que nous considérons b comme variable, la valeur que nous venons de trouver: $\frac{RT_c}{7b_c}$ n'est pas celle de b_l, c. à d. la valeur de b à l'état gazeux parfait. Cette dernière valeur se déduit de:

$$\frac{b_c}{b_l} = 1 - \alpha\varkappa_c = 0{,}731.$$

Peut-être doit-on voir là dedans l'explication du fait, déjà maintes

---

[1]) Voir e. a. ces *Archives*, (2). 8, 285, 1903.

fois remarqué, que les valeurs de a et b, calculées au moyen des constantes critiques, ne s'accordent pas parfaitement avec la compressibilité des gaz.

Tout ce qui précède s'applique encore parfaitement quand on suppose que a et b sont des fonctions de la température. Afin de décider jusqu'à quel point nous devons les faire dépendre de la température, nous allons faire usage de la propriété qu'au point critique la valeur de $\frac{dp}{dT}$ pour la vapeur saturée est égale à $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$. Pour $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$ nous trouvons la valeur:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v-b} + \frac{RT}{(v-b)^2}\left(\frac{\partial b}{\partial T}\right)_v - \frac{1}{v^2}\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_v,$$

donc

$$\frac{Tdp}{pdT} = \frac{RT}{pv}\,\frac{v}{v-b} + \frac{RT^2}{p(v-b)^2}\left(\frac{\partial b}{\partial T}\right)_v - \frac{T}{pv^2}\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_v.$$

Mettons cette dernière équation sous la forme:

$$\frac{T}{p}\,\frac{dp}{dT} = \frac{1}{k}\,\frac{v}{v-b} + \Delta.$$

Il y a maintenant moyen d'examiner si

$$k\,\frac{T}{p}\,\frac{dp}{dT}$$

est plus grand ou plus petit que $\left(\frac{v}{v-b}\right)_c$. D'après la valeur de $\left(\frac{b}{v}\right)_c$ donnée ci-dessus:

$$\left(\frac{b}{v}\right)_c = 0{,}543, \text{ on a } \left(\frac{v}{v-b}\right) = 2{,}188.$$

Au moyen de $k = 0{,}2735$ et avec $\Delta = 0$ la valeur de

$$\frac{T}{p}\,\frac{dp}{dT}$$

aurait été trouvée égale à 8. Admettons que 7 est la valeur expérimentale de cette expression; il faut donc que Δ soit négatif; et si a était indépendant de la température, il en résulterait une valeur négative

de $\left(\frac{\partial b}{\partial T}\right)_v$. Si b ne dépendait pas de T, ce qui serait compatible avec l'idée d'une diminution apparente, a devrait augmenter avec T. Or, ce dernier résultat est certainement peu probable et contraire à toute attente. Cette difficulté n'est d'ailleurs pas écartée si l'on prend pour b une valeur plus approchée que celle que nous venons d'admettre.

Posons maintenant:

$$b = b_l\left[1 - \alpha\left(\frac{b_l}{v}\right) + \beta\left(\frac{b_l}{v}\right)^2\right];$$

alors

$$1 - \frac{b}{v} = 1 - \varkappa + \alpha\varkappa^2 - \beta\varkappa^3$$

$$\frac{db}{dv} = \alpha\varkappa^2 - 2\beta\varkappa^3$$

$$-v\frac{d^2b}{dv^2} = 2\alpha\varkappa^2 - 6\beta\varkappa^3,$$

et l'équation qui détermine le volume critique est la suivante:

$$3\varkappa - 1 - 5\alpha\varkappa^2 + 7\beta\varkappa^3 = (2\alpha\varkappa^2 - 6\beta\varkappa^3)\frac{1 - \varkappa + \alpha\varkappa^2 - \beta\varkappa^3}{1 - \alpha\varkappa^2 + 2\beta\varkappa^3}.$$

Pour calculer $\left(\frac{pv}{RT}\right)_c = k$ nous avons alors:

$$2k(1 - \varkappa + \alpha\varkappa^2 - \beta\varkappa^3)^2 = 1 - 2\varkappa + 3\alpha\varkappa^2 - 4\beta\varkappa^3.$$

Si nous posons de nouveau $\alpha\varkappa^2 = u$ et en outre $\beta\varkappa^3 = w$, les deux dernières équations prennent la forme suivante:

$$\varkappa_c = \frac{(1 - 11w - 8w^2) + u(6 + 9w) - 3u^2}{3 - u}$$

et

$$2k(1 - \varkappa_c + u - w)^2 = (1 - 4w + 3u - 2\varkappa_c).$$

Comme nous avons à trouver les valeurs de trois inconnues, savoir $\varkappa_c$, u et w, ces deux équations ne sont pas suffisantes. Nous pourrions y ajouter une équation en introduisant la valeur expérimentale de l'expression

$$\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}$$

Il n'en est toutefois ainsi que quand nous pouvons considérer a, b et T comme des variables indépendantes. Puisque nous n'avons aucune certitude à ce sujet, nous devons nous passer de la troisième équation. Aussi supposerons-nous provisoirement que w est connu. Ici encore, il y a un système de valeurs de $\varkappa_c$ et u, satisfaisant aux deux équations, que nous devons rejeter; c'est

$$u = 1 + 2w \text{ et } \varkappa_c = 2 + w.$$

En éliminant ce système, nous obtenons pour le calcul de u:

$$\frac{8k}{3} = \frac{\left(1 - \frac{u}{3}\right)(1 - 3u + 8w)}{(1 - u + 2w)^3}.$$

Pour de petites valeurs de w, les seules que nous pouvons admettre, la grandeur u augmente avec w lorsque k reste constant. Nous devrons donc trouver pour u une valeur un peu plus grande que tantôt.

Pour $w = 0{,}01$ nous avons:

$$\varkappa_c = \frac{0{,}8892 + 6{,}09u - 3u^2}{3 - u}$$

et

$$\frac{8k}{3} = \frac{\left(1 - \frac{u}{3}\right)(1{,}08 - 3u)}{(1{,}02 - u)^3}.$$

Pour la même valeur de k que tantôt ($k = 0{,}2735$), cette équation est satisfaite par $u = 0{,}23$ et il s'ensuit $\varkappa_c = 0{,}77$ et $\alpha = 0{,}38$. Si l'on tire de là la valeur de β on ne trouve que le tiers ou le quart environ de la valeur théorique. Que nous trouvons une plus petite valeur n'est guère étonnant, cela résulte nécessairement de l'omission des termes suivants dans l'expression de b. Pour le rapport $\left(\frac{v}{v-b}\right)_c$ nous trouvons une valeur un peu plus grande encore que tantôt, notamment

$$\frac{1}{1 - \varkappa_c + u - w} = 2{,}22.$$

Si ces résultats étaient applicables à l'anhydride carbonique, nous aurions $v_c = 0{,}0042$ et $b_c = 0{,}0023$. Cette dernière valeur serait toutefois beaucoup plus petite que b_l, dont la valeur, en vertu de $\frac{b_c}{b_l} = 0{,}731$, serait environ 0,00315.

VÉRIFICATIONS D'UNE FORMULE RÉCENTE DE M. VAN DER WAALS,

PAR

J. J. VAN LAAR.

I.

La variation de la grandeur b chez l'hydrogène.

1. A l'aide de la théorie du mouvement cyclique, M. van der Waals [1]) a donné une nouvelle déduction de l'équation d'état d'une substance simple; dans cette nouvelle équation la grandeur de la molécule est considérée comme *variable*, notamment comme une fonction du volume.

Pour un gaz *diatomique* il a trouvé la relation:

$$\frac{b-b_0}{v-b} = 1 - \left(\frac{b-b_0}{b_l-b_0}\right)^2, \tag{1}$$

où b_0 représente la plus petite valeur de b, réalisée au contact des atomes, tandis que b_l en est la plus grande valeur, atteinte quand le volume est très grand (infiniment grand). Cette relation se déduit aisément de ce que M. van der Waals appelle „l'équation d'état de la molécule":

$$\left[p + \frac{a}{v^2} + \frac{dP_b}{db}\right](b-b_0) = RT, \tag{2}$$

en admettant avec M. van der Waals que l'expression $\frac{dP_b}{db}$, étroitement liée aux forces qui maintiennent les atomes dans la molécule,

[1]) Ces *Archives*, (2), 4, 231, 1901.

est proportionnelle à $b - b_0$. Dans le cas d'un mouvement radial des atomes, en vertu duquel la molécule prend la forme d'un double cylindre, cela revient à dire que les forces atomiques sont proportionnelles à l'amplitude $r - r_0$. On pose donc

$$\frac{dP_b}{db} = \alpha (b - b_0),$$

de sorte que l'équation précédente peut s'écrire:

$$\left[p + \frac{a}{v^2} + \alpha (b - b_0)\right](b - b_0) = RT. \tag{3}$$

Pour $v = \infty$, b devient b_l et $p + \frac{a}{v^2}$ est négligeable par rapport à $\alpha (b - b_0)$; il vient ainsi:

$$\alpha (b_l - b_0)^2 = RT,$$

ce qui, substitué dans l'équation (3), donne

$$\left[p + \frac{a}{v^2} + RT \frac{b - b_0}{(b_l - b_0)^2}\right](b - b_0) = RT.$$

Il en résulte, en vertu de

$$p + \frac{a}{v_2} = \frac{RT}{v - b},$$

la relation

$$\left(\frac{1}{v - b} + \frac{b - b_0}{(b_l - b_0)^2}\right)(b - b_0) = 1,$$

et cette dernière relation conduit immédiatement à (1).

Dans le cas d'un gaz triatomique, comme CO^2, l'équation d'état (2), — qui résulte alors de la combinaison de *deux* équations semblables —, contient à côté de RT encore un facteur f, dont la valeur varie de 1 à 2, suivant le mode du mouvement atomique. Pour CO^2 M. VAN DER WAALS a trouvé à peu près $f = 2$. Mais comme cette grandeur est à proprement parler variable pour une même substance, et que l'équation rigoureuse est très compliquée, je me contenterai de soumettre la nouvelle

équation de VAN DER WAALS à une vérification dans le seul cas d'un gaz *diatomique*; comme tel j'ai choisi l'*hydrogène*. Dans ce cas $f = 1$, et la relation entre b et v est exprimée par la simple équation (1).

2. Pour effectuer rigoureusement le calcul de b, la connaissance *précise* de la valeur de a serait nécessaire. Or il y a là une grande difficulté. Il est très difficile pour le moment d'obtenir au sujet de cette valeur une certitude *absolue*; mais il me semble qu'une valeur $a = 300 \times 10^{-6}$ [1]) est très probable. J'ai trouvé notamment que, quand on admet pour a une autre valeur que celle-là, les valeurs de b, qui en résultent, vont en décroissant beaucoup plus rapidement que ne le veut la formule (1), surtout au commencement, c. à d. pour de grandes valeurs de v. Ce n'est qu'avec 300×10^{-6} que l'on trouve des valeurs de b dont l'allure est rendue presque parfaitement par la formule en question.

Du reste, M. SCHALKWIJK [2]) a également déduit de ses expériences $10^6 a = 300$ ($10^6 b_l = 910$). J'ai donc cru qu'il était légitime de prendre pour $10^6 a$ la valeur 300. Le tableau suivant fait connaître les valeurs de b, déduites de l'équation

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = (1 + a)(1 - b)(1 + at),$$

à 0° C. Pour $(1 + a)(1 - b)$ j'ai pris 0,9994. Toutes les valeurs ont été multipliées par 10^6, ce que je ferai encore dans la suite.

A 0° C. on a donc:

$$v - b = \frac{0{,}9994}{p + \frac{a}{v^2}}.$$

Les valeurs de v sont empruntées aux recherches de M. AMAGAT [3]).

---

[1]) Toutes les valeurs de v, b etc. sont exprimées dans les unités pratiques d'usage.

[2]) Dissertation, Leyde, 1902.

[3]) Mémoires sur l'élasticité et la dilatabilité des fluides jusqu'aux très hautes pressions, pp. 32, 33 et 38.

0° C.

p	v [1])	v^2	$\frac{a}{v^2}$	$v-b$	b	b d'après (1)	Δ
100	10690	114,3	$2,6^2$	9739	951	907	+44
150	7353	54,07	$5,5^5$	6425	928	901	+27
200	5690	32,38	$9,2^6$	4777	913	896	+17
250	4692	22,01	$13,6^3$	3791	901	891	+10
300	4030	16,24	$18,4^7$	3138	892	886	+ 6
350	3560	12,67	$23,6^8$	2675	885	880	+ 5
400	3207	10,28	$29,1^8$	2329	878	875	+ 3
450	2933	8,602	$34,8^7$	2061	872	870	+ 2
500	2713	7,360	40,8	1848	865	865	± 0
550	2533	6,416	46,8	1675	858	860	— 2
600	2386^5	5,695	52,7	1531	855	855	± 0
650	2259	5,103	58,8	1410	849	850	— 1
700	2149^5	4,620	64,9	1307	843	845	— 2
750	2053	4,215	71,2	1217	836	840	— 4
800	1971	3,885	77,2	1139	832	835	— 3
850	1897	3,599	83,4	1071	826	830	— 4
900	1833^5	3,362	89,2	1010	823	826	— 3
950	1774	3,147	95,3	956	818	821	— 3
1000	1722^5	2,967	101,1	908	815	817	— 2
1100	1637	2,680	111,9	825	812	809	+ 3
1200	1557^5	2,426	123,7	757	801	801	± 0
1300	1491	2,223	135,0	696	795	793	+ 2
1400	1432	2,051	146,3	646	786	785	+ 1
1500	1380	1,904	156,3	603	777	777	± 0
1600	1334^5	1,781	168,4	565	769	770	— 1
1700	1294^5	1,681	178,5	532	762	763	— 1
1800	1258	1,583	189,5	502	756	756	± 0
1900	1225	1,501	199,9	476	749	749	± 0
2000	1194^5	1,427	210,2	452	742	743	— 1
2100	1166^5	1,361	220,4	431	736	736	± 0
2200	1141	1,302	230,4	411	730	730	± 0
2300	1118	1,250	240,0	393	725	724	+ 1
2400	1097^5	1,205	249,0	377	720	719	+ 1
2500	1078	1,162	258,2	362	716	714	+ 2
2600	1059^5	1,123	267,1	349	711	710	+ 1
2700	1042	1,086	276,2	336	706	705	+ 1
2800	1024^5	1,050	285,7	324	701	700	+ 1

[1]) Jusqu'à 1000 atmosphères les valeurs de v sont empruntées aux résultats de la „deuxième méthode" employée par M. Amagat (méthode des regards); à

Maintenant encore les valeurs de b sont trop grandes au commencement — jusqu'à 300 atm. environ —; il semble donc que $a = 300$ soit encore trop grand; pour des pressions plus élevées la concordance est très bonne. L'incertitude de b dans les basses pressions provient aussi de ce que, pour les grands volumes, de petites inexactitudes dans la mesure des volumes ont déjà une influence considérable. C'est ainsi que le volume $v = 10690$, correspondant à $p = 100$, étant exact jusqu'aux dizaines tout au plus, et pouvant donc être tout aussi bien 10680 ou 10670, donne pour $b = v - (v - b)$ une incertitude de 10 à 20 unités. Les valeurs de la 7me colonne, je les ai déduites de (1) où j'ai posé

$$\underline{b_l = 917} \quad ; \quad \underline{b_0 = 463.}$$

Voici comment on peut déterminer b_0. Posons dans (1)

$$\frac{b - b_0}{b_l - b_0} = x;$$

puisque $b - b_0 = \frac{x}{1-x}(b_l - b)$, nous trouvons:

$$\frac{x}{1-x}\,\frac{b_l - b}{v - b} = 1 - x^2,$$

ou bien

$$\frac{b_l - b}{v - b} = \frac{1-x}{x}(1 - x^2).$$

Si l'on admet une certaine valeur de b_l, cette dernière équation permet de déterminer x, connaissant v et b, p. ex. pour 500, 1000, 1600, 2200, 2800 atm. On tire ensuite b_0 de la relation

$$b_0 = b - (1 - x^2)(v - b),$$

qui résulte immédiatement de (1). C'est ainsi qu'avec $b_l = 917$ j'ai trouvé, pour 1000, 1600, 2200 et 2800 atm., respectivement les valeurs $b_0 = 455$, 463, 462, 466. Si l'on prenait $a = 400$ au lieu de $a = 300$,

---

partir de 600 atm. jusqu'à 1000 atm. j'ai pris, pour 600, 700, 800, 900 et 1000 atm., les moyennes des résultats de la première méthode (du contact électrique) et de la seconde. A partir de 1100 atm. toutes les valeurs de v sont déterminées par la première méthode.

on trouverait, avec $b_l = 1000$, pour $p = 2800$ atm. la valeur $b_0 = 463$; et avec $a = 500$ et $b_l = 1100$ on trouve de nouveau $b_0 = 464$ pour 2800 atm. Il suit de là qu'on peut considérer comme absolument certain que b_0 ne diffère que fort peu de 463.

Je me suis servi ensuite de cette valeur de b_0 pour calculer de nouveau b_l. On tire notamment de (1):

$$\frac{(b-b_0)^2}{(b_l-b_0)^2} = 1 - \frac{b-b_0}{v-b} = \frac{(v-b)-(b-b_0)}{v-b},$$

de sorte que

$$b_l - b_0 = (b-b_0)\sqrt{\frac{v-b}{(v-b)-(b-b_0)}}.$$

J'ai trouvé de cette façon, pour $p = 500$, 600, 700, 800, 900, 1000, 1200, 1400, 1600, 1800 et 2000 atm., respectivement $b_l = 918$, 917, 914, 912, 912, 913, 919, 917, 917, 917, 917. J'ai donc conclu qu'il fallait prendre $b_l = 917$.

Le calcul de b (7me colonne) s'effectue maintenant comme suit. En vertu de (1) on a:

$$\frac{b-b_0}{(v-b_0)-(b-b_0)} = 1 - \frac{(b-b_0)^2}{(b_l-b_0)^2}.$$

Posant $b - b_0 = y$, on trouve, au moyen de $b_l - b_0 = 454$:

$$\frac{y}{(v-b_0)-y} = 1 - \frac{y^2}{454^2},$$

d'où

$$y = 454\sqrt{\frac{(v-b_0)-2y}{(v-b_0)-y}}.$$

Par le calcul direct de b (6e colonne) on connaît déjà une valeur approchée de y. Cette valeur, substituée dans le deuxième membre de la dernière équation, donne une valeur plus exacte de y, et par conséquent de b.

3. Si maintenant nous admettons provisoirement que les valeurs de b_0 et b_l ne dépendent pas de la température, — ce qui résulterait de l'hypothèse, faite par M. VAN DER WAALS, que la grandeur α, qui a

beaucoup de rapports avec les forces atomiques, est directement proportionnelle à la température absolue, — nous pouvons calculer comme suit les grandeurs *critiques*. En combinant l'équation (1) avec

$$v_c = \frac{3b_c}{1 + 2(\beta_1 + \beta_2)} \text{ ou } v_c - b_c = \frac{2}{3} v_c (1 - \beta_1 - \beta_2),$$

où

$$\beta_1 = \left(\frac{db}{dv}\right)_c \text{ et } \beta_2 = -\frac{1}{2}(v_c - b_c)\frac{\left(\frac{d^2b}{dv_2}\right)_c}{1 - \left(\frac{db}{dv}\right)_c},$$

on trouve après quelques réductions [1]):

$$\frac{3}{2}\frac{1}{1 + (1-x)\left(1 + \frac{\mu}{\sqrt{x}}\right)} = \frac{1 + \left(\frac{1-x}{1+x}\right)^3}{\left(1 + \frac{(1-x)^2}{1+x}\right)^2},$$

où maintenant $x = \left(\frac{b - b_0}{b_l - b_0}\right)^2$ et $\mu = \frac{b_0}{b_l - b_0}$. Comme le second membre peut s'écrire:

$$\frac{2(1 + 3x^2)}{(1+x)(2 - x + x^2)^2},$$

on a aussi:

$$2 - x + \mu\frac{1-x}{\sqrt{x}} = \frac{3}{4}\frac{(1+x)(2-x+x^2)^2}{1+3x^2}. \tag{5}$$

Cette dernière équation permet de déterminer x. Comme $b_l = 917 = \underline{1{,}98\, b_0}$, on a $\mu = \frac{1}{0{,}98} = 1{,}02$, et l'on trouve pour x la valeur approchée 0,709.

Il s'ensuit:

$$\frac{b_c - b_0}{b_l - b_0} = \sqrt{0{,}709} = 0{,}842,$$

d'où l'on tire aisément

$$\underline{b_c = 0{,}922\, b_l = 845.}$$

---

[1]) Voir v. d. Waals, *loc. cit.* p. 266.

Puisque

$$\frac{3}{2}\frac{v_c - b_c}{v_c} = 1 - \beta_1 - \beta_2 = \frac{2(1+3x^2)}{(1+x)(2-x+x^2)^2} = 0{,}9163,$$

il vient:

$$v_c = 2{,}57\, b_c; \qquad \beta_1 + \beta_2 = 0{,}0837.$$

Nous obtenons ainsi pour volume critique:

$$\underline{v_c = 2{,}57\, b_c\, (= 2{,}37\, b_l = 4{,}69\, b_0) = 2172.}$$

D'après le tableau précédent ce volume est déjà atteint, à 0° C., sous une pression de 700 atm. environ. Comme les observations de M. Amagat s'étendent, à 0°, jusqu'à $v = 1025$, la vérification de la formule (1) de van der Waals est faite jusqu'à des volumes du même ordre que les volumes *liquides*, ce qui rend moins regrettable l'absence d'observations au-dessous de la température critique.

On peut maintenant calculer séparément les grandeurs β_1 et β_2. Puisque [1])

$$\beta_1 = \frac{1}{1 + \frac{1+x}{(1-x)^2}} = \frac{(1-x)^2}{2-x+x^2},$$

on a

$$\underline{\beta_1 = 0{,}0472;} \qquad \underline{\beta_2 = 0{,}0365.}$$

Pour RT_c on trouve [2])

$$RT_c = \frac{8}{27}\frac{a}{b_c}\frac{(1-\beta_1-\beta_2)^2(1+2(\beta_1+\beta_2))}{1-\beta_1},$$

d'où

$$RT_c = \frac{8}{27}\frac{a}{b_c} \times \frac{0{,}8396 \times 1{,}1674}{0{,}9528} = 1{,}029 \times \frac{8}{27}\frac{a}{b_c} = 0{,}305\frac{a}{b_c}.$$

Avec $a = 300$ et $b_c = 845$ on trouve ainsi:

$$RT_c = 0{,}9994\,\frac{T_c}{273} = 0{,}108,$$

d'où résulte:

---

[1]) Voir v. d. Waals, *loc. cit.*, p. 265.

[2]) *Ibidem*, p. 257.

$$\underline{T_c = 29°,5,}$$

tandis que M. DEWAR [1]) a trouvé $T_c = 30$ à $32°$.

La pression critique est donnée par [2])

$$p_c = \frac{1}{27}\frac{a}{b_c^2}\frac{(1-\beta_1-4\beta_2)(1+2(\beta_1+\beta_2))^2}{1-\beta_1},$$

ce qui donne:

$$p_c = \frac{1}{27}\frac{a}{b_c^2}\frac{\times 0{,}8068 \times 1{,}363}{0{,}9528} = 1{,}154 \times \frac{1}{27}\frac{a}{b_c^2} = 0{,}0427\frac{a}{b_c^2}.$$

Substituant pour a et b_c leurs valeurs, on en tire:

$$\underline{p_c = 18{,}0 \text{ atm.}}$$

M. DEWAR a trouvé 15,4 atm. et M. OLZEWSKI [3]) 20 atm.

Pour le „coefficient critique" X on trouve: [4])

$$X = \left(\frac{pv}{RT}\right)_c = \frac{3}{8} \times \frac{1-\beta_1-4\beta_2}{(1-\beta_1-\beta_2)^2},$$

donc

$$X = \frac{3}{8} \times \frac{0{,}8068}{0{,}8396} = \frac{3}{8} \times 0{,}961 = \underline{0{,}360.}$$

Enfin, la grandeur Y peut être déduite de [5])

$$Y = \left(\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}\right)_c = 4\frac{1-\beta_1-\beta_2}{1-\beta_1-4\beta_2} = 4 \times \frac{0{,}9163}{0{,}8068} = 4 \times 1{,}136 = \underline{4{,}545.}$$

De même que la valeur de X est très rapprochée de la valeur normale 0,375, la valeur de Y pour H^2 n'est pas fort éloignée de la valeur théorique 4. Tandis que les expressions pour T_c et p_c sont peu différentes de celles que l'on trouve pour des gaz triatomiques, comme CO^2, il y a un écart notable pour v_c. Cela provient de ce que maintenant b_l n'est pas égal à 4 fois b_0, à peu près, mais seulement 2 fois, de sorte

---

[1]) *Proc. Roy. Inst.*, 16, (2), n°. 94, 477, 1901.

[2]) V. D. WAALS, *loc. cit.*, p. 257.

[3]) *Wied. Ann.*, 56, 133, 1895.

[4]) V. D. WAALS, *loc. cit.*, p. 258.

[5]) *Ibidem*, p. 263.

que les grandeurs β_1 et β_2 sont beaucoup plus petites que pour des gaz triatomiques.

Ainsi p. ex., M. VAN DER WAALS trouva pour CO^2 : $\beta_1 = 0{,}138$ et $\beta_2 = 0{,}1$; les valeurs trouvées tantôt sont environ 3 fois plus petites. Il s'ensuit aussi que l'on n'a plus $b_c = 0{,}86\ b_l$, mais $0{,}92\ b_l$, et pour v_c on obtient $2{,}57\ b_c$ au lieu de $2{,}03\ b_c$; ou bien $2{,}37\ b_l$ au lieu de $1{,}75\ b_l$.

Il est évidemment du plus haut intérêt de savoir si le résultat obtenu pour v_c est d'accord avec l'expérience. S'il en est ainsi, il doit y avoir bon accord pour le coefficient critique X, puisque nous venons de trouver de bonnes valeurs pour T_c et p_c. Mais, avant de passer à cette vérification et à celle de la grandeur Y, je veux d'abord examiner comment se conduit b aux hautes températures.

4. En premier lieu, je vais reprendre les calculs du § 2 pour 99°,25. Les données de M. AMAGAT [1]) fournissent le tableau suivant.

100° C.

p	v	v^2	$\frac{a}{v^2}$	$v-b$	b	b d'après(1)	Δ
150	9846	96,94	$3{,}0^9$	8902	944	902	+42
200	7567	57,26	$5{,}2^4$	6640	927	897	+30
250	6200	38,44	$7{,}8^0$	5286	914	892	+22
300	5286	27,94	$10{,}7^4$	4385	901	887	+14
350	4636	21,49	$13{,}9^6$	3744	892	881	+11
400	4147	17,20	$17{,}4^4$	3265	882	876	+ 6
450	3766	14,18	$21{,}1^6$	2892	874	871	+ 3
500	3462	11,99	$25{,}0^2$	2596	866	866	± 0
550	3214	10,33	$29{,}0^4$	2353	861	861	± 0
600	3006	9,036	$33{,}2^0$	2152	854	856	— 2
650	2831	8,015	37,0	1983	848	851	— 3
700	2680	7,182	41,8	1837	843	846	— 3
750	2551	6,508	46,1	1712	839	841	— 2
800	2436	5,934	50,6	1602	834	836	— 2
850	2336	5,457	55,0	1506	830	831	— 1
900	2244	5,036	59,6	1420	824	827	— 3
950	(2174)	4,726	63,5	1345	(829)[2])	822	—
1000	2093	4,381	68,5	1275	818	818	± 0

[1]) *loc. cit.*, p. 38 (2e méthode).

[2]) La valeur de v qui correspond à 950 atm. est certainement fautive; je pense par une erreur d'impression; la vraie valeur est probablement 2164.

La valeur de $v-b$ est maintenant déduite de

$$v-b=\frac{0{,}9994\,(1+99{,}25\times 0{,}0036627)}{p+\frac{a}{v^2}}=\frac{1{,}3627}{p+\frac{a}{v^2}}.$$

Les valeurs de b de la 7me colonne ont été déterminées tout à fait de la même manière que pour le premier tableau. A 99°,25 je trouve :

$$\underline{b_l=917} \quad ; \quad \underline{b_0=386}\,.$$

On voit qu'ici encore les premières valeurs de b (jusqu'à ± 400 atm.) sont trop grandes. Plus loin l'accord est très satisfaisant, bien qu'ici le contrôle ne puisse aller au delà de 1000 atm., les observations faisant défaut. Nous arrivons ici à ce résultat remarquable que, tandis que la valeur limite de b est restée la même, la valeur de b_0 a considérablement diminué. Il semble donc qu'à des températures plus élevées les atomes de la molécule puissent se rapprocher davantage.

L'équation (2) donne, pour de grands volumes,

$$\alpha\,(b_l-b_0)^2=RT.$$

Nous tirons de là :

0°	$b_l-b_0=454$	$(b_l-b_0)^2=20{,}61\times 10^4$
100°	„ $=531$	$=28{,}20$ „

Il s'ensuit que $(b_l-b_0)^2$ s'est accru dans le rapport 1 : 1,368; et comme T a augmenté dans le rapport 1 : 1,364 il en résulterait que α est *indépendant* de la température.

Afin de m'assurer s'il en est encore ainsi à des températures plus élevées, j'ai encore effectué les calculs pour 200,25. A cette température, $v-b$ se calcule au moyen de

$$v-b=\frac{0{,}9994\,(1+200{,}25\times 0{,}0036627)}{p+\frac{a}{v^2}}=\frac{1{,}7324}{p+\frac{a}{v^2}}.$$

Le tableau suivant donne un aperçu des résultats.

200° C.

p	v	v^2	$\frac{a}{v^2}$	$v-b$	b	b d'après (1)	Δ
150	12320	151,78	1,98	11399	921	894	+27
200	9420	88,74	3,38	8518	902	889	+13
250	7680	58,98	5,09	6791	889	884	+ 5
300	6520	42,51	7,06	5642	878	879	— 1
350	5694	32,42	9,25	4822	872	873	— 1
400	5075	25,76	11,65	4208	867	868	— 1
450	4593	21,10	14,22	3732	861	863	— 2
500	4210	17,72	16,93	3351	859	858	+ 1
550	3891	15,14	19,82	3040	851	853	— 2
600	3627	13,16	22,80	2782	845	848	— 3
650	3403	11,58	25,91	2563	840	843	— 3
700	3211	10,31	29,10	2376	835	838	— 3
750	3045	9,272	32,16	2214	831	833	— 2
800	2900	8,410	35,67	2073	827	828	— 1
850	2772	7,684	39,0	1949	823	823	± 0
900	2657	7,060	42,5	1838	819	819	± 0

Ici ce ne sont, comme on voit, que les valeurs de b relatives à 150 et 200 atm. qui sont un peu trop élevées; partout ailleurs l'accord est bon. Les expériences n'ont pas été poussées au-delà de 900 atm. Les valeurs de b de la 7me colonne ont été déterminées au moyen de (1), en prenant

$$\underline{b_l = 910;} \qquad \underline{b_0 = 306.}$$

On voit que b_l est un peu plus petit; quant à b_0, il a de nouveau considérablement diminué. Il est bien remarquable que la décroissance de b_0, qui était de 77 unités (du 6e ordre) de 0° et 99°, est de 80 unités de 99° à 200°, c. à d. que la décroissance par degré est restée exactement la même: 0,8.

Pour $b_l - b_0$ nous trouvons maintenant:

0°	$b_l - b_0 = 454$	$(b_l - b_0)^2 = 20,61$
200°	„ $= 604$	„ $= 36,48$

Le rapport des deux valeurs de $(b_l - b_0)^2$ est 1,77, tandis que

$1 + \alpha t = 1{,}73$. Il aurait donc suffi de diminuer $b_l - b_0$ de 6 unités seulement ($= 598$) pour trouver le même rapport 1,73 que pour les températures. Nous pouvons donc admettre en toute sécurité que, entre les températures 0° et 200°, c. à d. entre des limites bien larges, la valeur de $(b_l - b_0)^2$ est rigoureusement *proportionnelle* à la température absolue, de sorte que α est *tout à fait indépendant* de la température.

Il n'y a rien d'étonnant à ce que α soit indépendant de T; c'est le contraire plutôt qui serait étrange. Aussi M. VAN DER WAALS exprima-t-il son étonnement, quand il trouva qu'il fallait admettre une variabilité de α pour faire en sorte que l'expression de $\left(\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}\right)_c$ conduisît pour CO^2 à la valeur expérimentale [1]).

Je veux encore attirer l'attention sur une conséquence du fait que $b_l - b_0$ est proportionnel à $\sqrt{T}$.

Posons

$$b_l - b_0 = \sqrt{\gamma T}; \tag{6}$$

l'équation (1) devient alors:

$$\frac{b - b_l + \sqrt{\gamma T}}{v - b} = 1 - \frac{(b - b_l + \sqrt{\gamma T})^2}{\gamma T} = 2\frac{b_l - b}{\sqrt{\gamma T}} - \frac{(b_l - b)^2}{\gamma T}.$$

Pour de petites valeurs de $b_l - b$ et de grandes valeurs de v on a approximativement:

$$\frac{\sqrt{\gamma T}}{v} = 2\frac{b_l - b}{\sqrt{\gamma T}},$$

donc

$$b_l - b = \frac{\gamma T}{2v}.$$

Comme dans ces conditions v est à peu près égal à $\frac{RT}{p}$, on peut écrire

$$b_l - b = \frac{\gamma}{2R} \cdot p,$$

ou encore

$$\underline{b = b_l - \gamma' p.}$$

Cela veut dire que, puisque b_l ne change pas sensiblement, b dépend uniquement de p et plus du tout de v ou T. Il faut donc que les diffé-

[1]) *loc. cit.*, p. 261.

rences entre les valeurs de b, relatives aux *mêmes* pressions, soient les mêmes, à 0° qu'à 100° ou 200°. On a en effet

$$b_1 - b_2 = \gamma' (p_2 - p_1).$$

Cela résulte effectivement des tableaux précédents [1]). Pour faciliter la comparaison, je reproduis encore une fois les valeurs de b, calculées d'après (1) de 100 en 100 atm.

p	b 0°	b 100°	b 200°
100	907	—	—
	11		
200	896	897	889
	10	10	10
300	886	887	879
	11	11	11
400	875	876	868
	10	10	10
500	865	866	858
	10	10	10
600	855	856	848
	10	10	10
700	845	846	838
	10	10	10
800	835	836	828
	9	9	9
900	826	827	819
	9	9	
1000	817	818	—

On voit que les différences sont exactement les mêmes. Les valeurs de b pour 200° sont toutes plus faibles de 8 unités que les valeurs correspondantes pour 0° et 100°, parce que la valeur de b_l, relative à 200°,

[1]) J'ai déjà attiré l'attention sur cette particularité dans un travail antérieur (*Arch. Teyler.* „Sur l'influence des corrections etc." (2) VII, 3e partie, pp. 26—27), où j'ai comparé les valeurs de b pour l'hydrogène avec celles déduites d'une formule empirique de M. Kamerlingh Onnes.

est plus basse de 7 unités. Mais l'allure est absolument la même, et, comme pour une même valeur de de p, la valeur de v est d'autant plus *grande* que la température est plus élevée, il est évident que b_0 doit devenir de plus en plus petit.

Il résulte de ce qui précède qu'il est possible de déterminer immédiatement b_l, p. ex. en ajoutant 52 unités à la valeur de b, trouvée pour 500 atm., ou 32 unités à la valeur pour 400 atm., et ainsi de suite.

Voici encore un petit calcul, basé sur ce qui précède. Comme $b_1 - b_2$ est égal, au commencement, à 10 ou 11 lorsque $p_2 - p_1 = 100$, on a

$$\gamma' = \frac{\gamma}{2R} = \frac{10{,}5 \times 10^{-6}}{100} = 0{,}105 \times 10^{-6},$$

de sorte que

$$b_l - b_0 = \sqrt{\gamma T} = 10^{-3}\sqrt{0{,}21\,RT} = 10^{-3}\sqrt{0{,}21 \times 0{,}9994(1+\alpha t)},$$

ou bien

$$b_l - b_0 = 10^{-6}\sqrt{21 \times 10^4(1+\alpha t)}.$$

A 0° on doit donc avoir $10^6(b_l - b_0) = 458$ (j'ai trouvé 454).

A 100° : $10^6(b_l - b_0) = \sqrt{21 \times 10^4 \times 1{,}3627} = 535$ (trouvé 531).

A 200° : $10^6(b_l - b_0) = \sqrt{21 \times 10^4 \times 1{,}7324} = 603$ (trouvé 604).

5. En vertu de la variabilité de $b_l - b_0$ avec la température, les calculs du § 3 doivent évidemment subir quelques corrections. Nous venons de trouver que b_l reste constant. Cela est d'accord avec une remarque de M. D. Berthelot, que l'expérience a appris que le rapport entre la température, où un gaz extrêmement dilué suit exactement la loi de Mariotte, et la température critique a une valeur comprise entre 2,93 et 2,98; car l'hypothèse que b_l est une constante conduit à la valeur 2,9 pour ce rapport [1]). S'il en est réellement ainsi, nous pouvons admettre qu'à la température critique b_l est égal à 920 environ. Mais à cette température b_l sera bien plus élevé qu'à 0° C. Comme nous venons de voir que la différence est de 77 unités pour une différence de température de 99°, la valeur de b_0 à la température critique (— 242° C.) sera

$$b_0 = 463 + \frac{242}{99} \times 77 = 463 + 188 = 651.$$

[1]) Voir van der Waals, *loc. cit.*, p. 262.

Si nous admettons donc $\underline{b_l = 920}$ et $\underline{b_0 = 650}$, nous n'aurons plus $b_l = 2\,b_0$ mais

$$\underline{b_l = 1{,}415\,b_0}.$$

La variabilité de b sera donc, à cette température, bien moins grande qu'à 0°; il suit de là que les grandeurs β_1 et β_2 seront encore plus petites, et les grandeurs critiques se rapprocheront davantage de la valeur normale.

Nous trouvons à présent pour la grandeur $\mu = \frac{b_0}{b_l - b_0}$ la valeur $\frac{1}{0{,}415} = 2{,}41$; de sorte que l'équation (5) ne donne plus pour $x = \left(\frac{b_c - b_0}{b_l - b_0}\right)^2$ la valeur 0,709, mais 0,852. Il s'ensuit:

$$\frac{b_c - b_0}{b_l - b_0} = \sqrt{0{,}852} = 0{,}923,$$

d'où

$$\underline{b_c = 0{,}977\,b_l = 899.}$$

Pour v_c et $\beta_1 + \beta_2$ nous trouvons maintenant (voir § 3):

$$v_c = 2{,}87\,b_c; \quad \beta_1 + \beta_2 = 0{,}0228.$$

Il vient ainsi:

$$\underline{v_c = 2{,}87\,b_c\,(= 2{,}80\,b_l = 3{,}97\,b_0) = 2579,}$$

un volume que l'on atteint déjà, à 0° C., par une pression de ± 550 atm.

Pour β_1 et β_2 nous trouvons séparément:

$$\beta_1 = \frac{(1-x)^2}{2 - x + x^2} = \underline{0{,}0117}; \quad \beta_2 = \underline{0{,}0111}.$$

Revenons maintenant à la vérification expérimentale de v_c.

Puisqu'à 0° C. et sous 1 atm. de pression 1 gr. H^2 occupe un volume de 11127 cm³., v_c exprimé en cm³. sera $= 2579 \times 10^{-6} \times 11127$, et la *densité* critique sera

$$d_c = \frac{1}{28{,}70} = \underline{0{,}0348}.$$

D'après le théorème du diamètre rectiligne de MATHIAS, on a:

$$\frac{d_1 + d_2}{d_c} - 2 = \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)\phi,$$

où ϕ est un coefficient qui, d'après MM. YOUNG et MATHIAS, est sensiblement égal à 1 pour les substances non-associées.

M. DEWAR a trouvé [1]) comme densité du liquide au *point de fusion* de H^2 (16°,5 absolus) 0,086; en négligeant la densité d_2 de la vapeur, nous trouvons donc:

$$\frac{0{,}086}{d_c} - 2 = 1 - \frac{16{,}5}{31{,}0} = 0{,}468,$$

ce qui donne:

$$d_c = \frac{0{,}086}{2{,}468} = \underline{0{,}0348},$$

en concordance parfaite avec la valeur que nous venons de calculer.

Calculons encore les autres grandeurs critiques T_c, p_c, X et Y. Pour T_c nous trouvons maintenant:

$$RT_c = \frac{8}{27}\frac{a}{b_c} \times \frac{0{,}9549 \times 1{,}0456}{0{,}9883} = 1{,}010 \times \frac{8}{27}\frac{a}{b_c} = 0{,}299\,\frac{a}{b_c}.$$

A l'aide de $a = 300$, $b_c = 899$ il vient donc:

$$0{,}9994\,\frac{T_c}{273} = 0{,}100,$$

d'où

$$\underline{T_c = 27°{,}2};$$

une valeur un peu trop basse, puisque la valeur expérimentale est $\pm 31°$.

Nous déduisons ensuite comme pression critique:

$$p_c = \frac{1}{27}\frac{a}{b_c^2} \times \frac{0{,}9439 \times 1{,}093}{0{,}9883} = 1{,}044 \times \frac{1}{27}\frac{a}{b_c^2} = 0{,}0387\,\frac{a}{b_c^2}.$$

---

[1]) *loc. cit.*, p. 477. Comme point de fusion M. DEWAR donne 16 à 17° absolus; la température critique est 30 à 32° absolus. (Au point d'ébullition de H^2, — 20 à 21° —, la densité a été évaluée à $\pm$ 0,07, mais à cette température on ne peut plus négliger la densité de la vapeur).

Les valeurs trouvées pour a et b_c fournissent

$$\underline{p_c = 14{,}4 \text{ atm.},}$$

tandis que M. Dewar a observé $\pm$ 15 atm.

Le coefficient critique X devient:

$$X = \frac{3}{8} \times \frac{0{,}9439}{0{,}9549} = \frac{3}{8} \times 0{,}989 = \underline{0{,}371},$$

ce qui est sensiblement la valeur normale 0,375.

Pour $Y = \left(\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}\right)_c$ nous trouvons maintenant une autre valeur que tantôt. Dans l'expression générale [1])

$$\frac{T}{p}\left(\frac{dp}{dT}\right)_v = 1 + \frac{1}{p}\left[\frac{a}{v^2} + \left\{\left(\frac{dP_b}{db}\right)_t - T\frac{d^2 P_b}{dTdb}\right\}\frac{db}{dv}\right]$$

on ne peut plus poser actuellement $\frac{db}{dv} = 0$. On a notamment $\frac{dP_b}{db} = \alpha(b - b_0)$, de sorte que

$$T\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{dP_b}{db}\right) = -T\alpha\frac{db_0}{dT},$$

puisque nous venons de trouver que α est indépendant de T, tandis que b_0 en dépend au contraire. Pour le coefficient de $\frac{db}{dv}$ nous trouvons donc:

$$\alpha\left(b - b_0 + T\frac{db_0}{dT}\right).$$

Or, nous avons trouvé plus haut $b_l - b_0 = \sqrt{\gamma T}$, de sorte que $b_0 = b_l - \sqrt{\gamma T}$, et comme b_l était sensiblement indépendant de T:

$$T\frac{db_0}{dT} = -\frac{1}{2}\sqrt{\gamma T} = -\frac{1}{2}(b_l - b_0).$$

Le coefficient de $\frac{db}{dv}$ devient ainsi:

---

[1]) v. d. Waals, *loc. cit.*, p. 259.

$$\alpha\left(b - b_0 - \frac{1}{2}(b_l - b_0)\right),$$

ce qui, en combinaison avec

$$\alpha = \frac{RT}{(b_l - b_0)^2} = \frac{\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b)}{(b_l - b_0)^2} = \left(p + \frac{a}{v^2}\right)\left(\frac{v - b}{b - b_0} - 1\right)\frac{1}{b - b_0}$$

— en vertu de (1) on a en effet $\frac{1}{(b_l - b_0)^2} = \frac{1}{(b - b_0)^2}\left(1 - \frac{b - b_0}{v - b}\right)$ — donne:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)\left(\frac{v - b}{b - b_0} - 1\right)\left(1 - \frac{1}{2}\frac{b_l - b_0}{b - b_0}\right).$$

L'expression de $\left(\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}\right)_c$ devient donc, posant $\frac{db}{dv} = \beta_1$:

$$\left(\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}\right)_c = \left(1 + \frac{a}{p_c v_c^2}\right)\left[1 + \beta_1\left(\frac{v_c - b_c}{b_c - b_0} - 1\right)\left(1 - \frac{1}{2}\frac{b_l - b_0}{b_c - b_0}\right)\right].$$

Introduisant les valeurs trouvées tantôt (voir aussi § 3):

$$Y = 4 \times \frac{0{,}9772}{0{,}9439}\left[1 + 0{,}0117\left(\frac{1680}{249} - 1\right)\left(1 - \frac{1}{2}\cdot\frac{270}{249}\right)\right] =$$
$$= 4 \times 1{,}035\,[1 + 0{,}0117 \times 5{,}747 \times 0{,}4578],$$

ou

$$Y = 4{,}140 \times 1{,}0308 = \underline{4{,}267.}$$

Examinons enfin si cette valeur de $\left(\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}\right)_c$ s'accorde en quelque sorte avec les quelques données expérimentales, fournies par M. Dewar. Ce physicien a trouvé (*loc. cit.*):

$T = 20°$ à $21°$	$p = 760$ mm.
$T_c = 30°$ à $32°$	$p_c = 15$ atm.,

ce qui, à l'aide de la formule

$$\log \text{nép}\,\frac{p_c}{p} = f\left(\frac{T_c}{T} - 1\right),$$

conduit à la valeur suivante de f:

$$f = \frac{\log \text{nép}\, 15}{\frac{12}{20} \text{ à } \frac{9}{21}} = 2{,}708 \times \left(\frac{5}{3} \text{ à } \frac{7}{3}\right),$$

suivant que l'on prend 20° et 32° ou 21° et 30°. La valeur la plus basse est 4,51, c'est à dire plus élevée encore que la valeur calculée 4,27. On ne doit pas perdre de vue toutefois que 20° est relativement très éloigné de $T_c\left(\frac{2}{3}T_c\right)$, de sorte qu'à 20° le facteur f sera certainement plus élevé qu'au voisinage de T_c; il s'ensuit que 4,51 est probablement trop fort.

En tous cas, il résulte de ce qui précède que l'extrapolation très étendue que nous nous sommes permise, en déduisant des valeurs de b_0 relatives à 0°, 100° et 200° celle qui correspond à — 242°, rend les grandeurs critiques avec une précision suffisante, pour autant du moins que le petit nombre de données nous permet d'en juger. Seule la valeur de Y est peut être trop basse.

Du reste, nous pouvons nous attendre à priori à ce que la nouvelle équation, donnée par M. van der Waals pour exprimer la variabilité de b avec le volume, ne rend pas encore les données expérimentales d'une manière parfaite. En effet, dans tout ceci il n'a pas été tenu compte d'une correction antérieure, rendue nécessaire par l'interpénétration des sphères de distance. D'après la nouvelle théorie de M. van der Waals, la grandeur b dans $v—b$ serait absolument invariable pour un gaz monoatomique, comme la vapeur de mercure, l'argon etc., alors que des considérations antérieures ont appris qu'aux grands volumes cette grandeur doit être le quadruple du volume propre des molécules, tandis que pour des volumes plus petits sa valeur doit être plus faible et se rapprocher du double du volume des molécules, — à condition toutefois que la forme des molécules n'ait pas d'influence sur les calculs.

II.

La chaleur spécifique à l'état liquide aux basses températures.

1. L'équation d'état de la molécule, que M. van der Waals a établie dans le cas de molécules diatomiques (formule 2), a été trouvée en sup-

posant que les atomes sont animés d'un mouvement de va et vient dans la direction de la droite qui joint leurs centres, c. à d. dans un sens *radial* =, et ne tournent pas l'un autour de l'autre, dans un mouvement de révolution analogue à celui des étoiles d'un système double. Cette circonstance est importante, car elle conduit a cette conséquence, que l'énergie cinétique L_a des atomes est le *tiers* de celle des molécules (L_m); elle influe aussi sur l'expression de l'entropie, pour laquelle on trouve, à une constante près :

$$\eta = R\left[log\,(v-b)\,T^{\frac{3}{2}} + log\,(b-b_0)\,T^{\frac{1}{2}}\right],$$

de sorte que l'exposant de T dans le deuxième terme logarithmique n'est pas $\frac{3}{2}$ mais $\frac{1}{2}$.

On trouve ensuite pour la chaleur spécifique sous volume constant, c. à d. pour $C_v = T\left(\frac{\partial \eta}{\partial T}\right)_v$:

$$C_v = RT\left[\frac{2}{T} - \frac{1}{v-b}\left(\frac{db}{dT}\right)_v + \frac{1}{b-b_0}\left(\frac{d(b-b_0)}{dT}\right)_v\right]. \qquad (7)$$

C'est cette expression de C_v, que nous allons examiner maintenant de plus près.

Lorsque $v = \infty$ on a :

$$\frac{1}{v-b} = 0, \quad b = b_l,$$

de sorte que

$$C_{v=\infty} = R\left[2 + \frac{T}{b_l - b_0}\,\frac{d\,(b_l - b_0)}{dT}\right]. \qquad (8)$$

Si nous posons comme plus haut

$$b_l - b_0 = \sqrt{\gamma T}, \qquad (6)$$

nous trouvons :

$$\frac{T}{b_l - b_0}\,\frac{d(b_l - b_0)}{dT} = \tfrac{1}{2},$$

et il vient ainsi :

$$C_{v=\infty} = R\left(2 + \frac{1}{2}\right) = \frac{5}{2}R, \qquad (9)$$

un résultat qui est parfaitement d'accord avec ce que l'expérience a fourni par les gaz diatomiques peu denses.

On voit clairement par là, que l'hypothèse que $b_l - b_0$ dépend de T de la manière susdite conduit seule au résultat exact $C_{v=\infty} = 5$ [1]). Cela ne nous apprend pas toutefois si c'est b_l ou b_0 qui est fonction de la température.

Quand le volume est très petit (comme celui d'un *liquide* près de son point de solidification), le rapport $\frac{b-b_0}{v-b}$ se rapproche de l'unité (d'après la formule 1), et la relation (7) devient dans ce cas:

$$C_{v=b} = R\left[2 - \frac{T}{b-b_0}\frac{db_0}{dT}\right]. \tag{10}$$

Dans cette expression nous voyens une nouvelle preuve que c'est b_0 et non b_l qui doit être fonction de la température. En effet, si b_0 était constant, C_v resterait constamment égal à 4, même à l'état liquide, alors que l'expérience a appris que pour des substances diatomiques, non loin du point de solidification, C_v est un peu plus grand que $2 \times 6 = 12$.

(Rappelons en passant que la loi de Dulong-Neumann exige à l'état *solide* presque exactement la valeur 12).

Avec $b_l =$ Constante, la relation (6) donne:

$$-T\frac{db_0}{dT} = \frac{1}{2}(b_l - b_0),$$

d'où

$$C_{v=b} = R\left(2 + \frac{1}{2}\frac{b_l - b_0}{b - b_0}\right) = R\left(2 + \frac{1}{2z}\right), \tag{11}$$

si nous posons

$$\frac{b - b_0}{b_l - b_0} = z. \tag{12}$$

Pour l'état liquide l'équation d'état devient maintenant:

$$\frac{a}{v^2}(v - b) = RT,$$

ou encore

---

[1]) Chez CO^2 M. J. D. van der Waals a admis que a et non $(b_l - b_0)^2$ est proportionnel à la température. Mais alors $b_l - b_0$ devient indépendant de T, et la formule (7) ne fournit plus la valeur exacte de $C_{v=\infty}$, à moins que l'on ne fasse d'autres hypothèses au sujet du mouvement des atomes.

$$\frac{b_l(v-b)}{v^2} = \frac{8}{27}\frac{T}{T_c},$$

puisque l'on a approximativement

$$RT_c = \frac{8}{27}\frac{a}{b_l}.$$

En vertu de (12)

$$b = b_0 = (b_l - b_0)\,z,$$

et comme d'après (1)

$$v - b = \frac{b - b_0}{1 - z^2},$$

c. à d. $v - b = b - b_0$, si nous négligeons des puissances plus hautes, on a

$$v - b = (b_l - b_0)\,z,$$

et

$$v = b_0 + 2\,(b_l - b_0)\,z.$$

Nous obtenons ainsi:

$$\frac{8}{27}\frac{T}{T_c} = \frac{b_l(b_l - b_0)\,z}{[b_0 + 2\,(b_l - b_0)\,z]^2}.$$

Dans un travail plus récent [1]) M. VAN DER WAALS admet qu'à l'état liquide voisin du point de solidification $b_0 = {}^1/_2\, b_c$ à peu près. D'après cela on aurait approximativement:

$$\frac{8}{27}\frac{T}{T_c} = \frac{2\,z}{(1 + 2\,z)^2}. \tag{13}$$

D'ailleurs, si au lieu d'admettre $b_l = 2\,b_0$ on posait en général $b_l = nb_0$, l'expression (13) serait remplacée par

$$\frac{8}{27}\frac{T}{T_c} = \frac{n\,(n-1)\,z}{(1 + 2\,(n-1)\,z)^2}. \tag{13'}$$

Chez les substances diatomiques le point de fusion T_0 est voisin de

---

[1]) „L'état liquide et l'équation d'état." Ces *Archives*, (2), 9, 1, 1904.

$^1/_2\, T^c$. La valeur de z est donc $\frac{1}{9}$, et avec cette valeur de z la relation (11) devient:

$$C_{v=b} = R\,(2 + 4^1/_2) = 6^1/_2\, R, \tag{14}$$

ce qui s'accorde bien avec l'expérience.

Ainsi par exemple pour l'hydrogène liquide on a trouvé $2 \times 6{,}4 = 12{,}8$, et pour l'air liquide on a trouvé à peu près la même valeur.

J'insiste encore une fois sur le fait que nous avons été conduit à ce résultat exact en admettant, conformément à (10), que b_0 dépend de T de la façon exprimée par (6), et en posant $b_l = 2\,(b_0)_{T=T_0}$ et $T_0 = {}^1/_2\, T_c$.

Ainsi donc, la chaleur spécifique des liquides diatomiques (j' exclus les cas d'association et les cas analogues) varie, en même temps que la température s'abaisse et que le volume diminue, depuis la valeur $\pm\, 2^1/_2\, R$, relative à la température critique, jusq'à la valeur $\pm\, 6^1/_2\, R$ qu'elle prend au voisinage du point de solidification.

Remarquons aussi que, en vertu de l'augmentation de b_0, la différence $b - b_0$ augmente *plus rapidement* à mesure que la température s'abaisse, que si b_0 n'était pas une fonction de la température.

Nous allons déduire à présent l'expression générale de C_v. Si nous mettons l'équation (1) sous la forme:

$$\frac{1}{v-b} = \frac{1}{b-b_0} - \frac{b-b_0}{(b_l-b_0)^2},$$

et que nous différentions par rapport à T, nous obtenons:

$$\frac{db}{dT}\left[\frac{1}{(v-b)^2} + \frac{1}{(b-b_0)^2} + \frac{1}{(b_l-b_0)^2}\right] =$$

$$\frac{db_0}{dT}\left[\frac{1}{(b-b_0)^2} + \frac{1}{(b_l-b_0)^2}\right] + \frac{2\,(b-b_0)}{(b_l-b_0)^3} \cdot \frac{d\,(b_l-b_0)}{dT},$$

ou bien, après multiplication des deux membres par $T\,(b-b_0)^2$, et ayant égard à (1) et (12):

$$T\frac{db}{dT}\left[(1-z^2)^2 + 1 + z^2\right] = T\frac{db_0}{dT}(1+z^2) + 2\,z^3 \,.\, T\frac{d\,(b_l-b_0)}{dT}.$$

L'équation (7) devient ainsi:

$$C_v = R\left[2 + \frac{z^2}{b-b_0}\,\frac{(1+z^2)\,T\frac{db_0}{dT} + 2z^3 .\, T\frac{d(b_l-b_0)}{dT}}{2-z^2+z^4} - \frac{1}{b-b_0}\,T\frac{db_0}{dT}\right],$$

ou bien

$$C_v = R\left[2 + \frac{\frac{z^4}{b_l-b_0}\,T\frac{d(b_l-b_0)}{dT} - \frac{1-z^2}{b-b_0}\,T\frac{db_0}{dT}}{1-\frac{1}{2}z^2+\frac{1}{2}z^4}\right].$$

Or, (6) donne:

$$T\frac{d(b_l-b_0)}{dT} = \frac{1}{2}(b_l-b_0),$$

de sorte que l'on a, d'une manière *tout à fait générale*:

$$C_v = R\left[2 + \frac{\frac{1}{2}z^4 - \frac{1-z^2}{b-b_0}\,T\frac{db_0}{dT}}{1-\frac{1}{2}z^2+\frac{1}{2}z^4}\right]. \tag{15}$$

Pour $v = \infty$ ($z = 1$) cette expression devient $C_v = 2\frac{1}{2}R$, et pour de très petits volumes elle tend vers

$$C_v = R\left[2 + \frac{\frac{1}{2}z^4 + \frac{1-z^2}{2z}}{1-\frac{1}{2}z^2+\frac{1}{2}z^4}\right] = R\left(2+\frac{1}{2z}\right),$$

si nous négligeons des puissances plus élevées.

A ce propos, je ferai remarquer que l'équation (1) transforme l'équation d'état d'une substance, aux basses températures (à l'état liquide), en

$$\left(p+\frac{a}{v^2}\right)(v-b_0) = RT(2-z^2),$$

de sorte que pour $z = 0$ le deuxième membre devient $2RT$. Ainsi que l'a déjà fait remarquer M. VAN DER WAALS, cela signifie qu'alors les atomes se comportent comme des molécules séparées. On ne doit toutefois pas perdre de vue, que la grandeur C_v ne tend *pas* vers la valeur 6, comme chez les *gaz* dissociés, et encore moins vers la valeur 12, comme

l'exige la loi de DULONG et PETIT; nous avons vu plus haut qu'elle se rapproche de 4, si $\frac{db_0}{dT} = 0$, et de la valeur 13, si $\frac{db_0}{dT}$ obéit à la relation (6).

2. Les exemples suivants suffiront à faire voir qu'en effet la chaleur spécifique à l'état liquide, dans le voisinage du point de solidification, est toujours un peu plus élevée qu'à l'état solide.

	liquide	solide
Mercure	6,7	6,4
Argent	8,1	6,0—8,1
Etain	7,8	6,7
Plomb	8,2	7,0
Brome	8,6	6,7
Soufre	7,5	5,4
Phosphore	6,4	5,4

Les chaleurs spécifiques se rapportent à 1 atome-gramme.

Dans le tableau suivant je donne les valeurs du quotient $\frac{T_0}{T_c}$ pour diverses substances.

Corps diatomiques.

	$T_c - 273$	$T_0 - 273$	$\frac{T_0}{T_c}$
H^2	—242°	—252,5°	0,54
N^2	—146	—209	0,50
Cl^2	145	—102	0,41
Br^2	302	— 7	0,46
HCl	52	—114	0,49
NO	— 93,5	—167	0,59
CO	—140	—203	0,52

On voit que le rapport entre la température de solidification et la

température critique est en effet voisin de 0,5. Cl^2 seul donne une valeur un peu trop faible, NO une valeur un peu trop forte.

Chez les substances tri- et polyatomiques les écarts sont plus grands.

	t_c	t_0	$\frac{T_0}{T_c}$		t_c	t_0	$\frac{T_0}{T_c}$
N^2O	36°	—100°	0,56	NH^3	130,5°	— 75°	0,49
CO^2	31	— 57	0,71	PCl^3	285,5	—112	0,29
CS^2	275	—113	0,29	$AsCl^3$ [1])	356	— 18	0,41
SO^2	157	— 78	0,45	CH^4	—89	—186	0,47
H^2O	365	0	0,43	CCl^3	284	— 25	0,45
H^2S	100	— 89	0,49	$CHCl^3$	260	— 70	0,38
H^2Se	137	— 68	0,50	$SiBr^4$ [1])	383	— 14	0,39
				$SnCl^4$	319	— 33	0,41
				Cy^2	124	— 34	0,60

Ce sont surtout CO^2, CS^2 et PCl^3 qui présentent de grands écarts. Il est cependant bien remarquable que tant de corps tri-, tétra- et même penta-atomiques fournissent pour le rapport $\frac{T_0}{T_c}$ une valeur comprise entre 0,4 et 0,5

Voici encore quelques autres substances.

	t_c	t_0	$\frac{T_0}{T_c}$
N^2O^4	171	— 15	0,47
C^2H^4	11	—175	0,35
$C^2H^4Br^2$ [1])	365	9	0,44
$(C^2H^5)^2O$	196	—117	0,33
$CH^3.COOH$	322	17	0,49
C^6H^6	290	4	0,49
C^6H^5Cl	361	— 40	0,37

[1]) La température critique de $AsCl^3$ et celle de $SiBr^4$ n'ont pas été déterminées expérimentalement, mais par le calcul.

Ici encore il y a des corps qui donnent pour le rapport $\frac{T_0}{T_c}$ à peu près la valeur 0,5.

Si l'on admet pour I^2 et O^2 la valeur 0,50 on trouve pour température critique de l'iode environ 500° C., puisque $t_0 = 114°$; et pour l'oxygène dont $t_c = -118°$ on trouve comme température de congélation environ — 193° C.

3. Nous avons vu que l'expression (11) donne pour $C_{v=b}$ la valeur $6\,{}^1/_2\,R$, si $z = \frac{1}{9}$ et $T_0 = {}^1/_2\,T_c$, dans l'hypothèse que $b_l = 2\,(b_0)_{T=T_0}$.

Si l'équation (1) restait encore applicable à des températures plus basses que T_0, où le corps passe à l'état solide, il en serait de même de (11) et la valeur de C_v tendrait vers ∞, puisque z finit par devenir nul.

Cela est toutefois en contradiction avec le fait expérimental qu'à l'état solide C_v est toujours un peu plus petit qu'à l'état liquide, et en second lieu que C_v reste sensiblement constant quand la température s'abaisse (2×6 à peu près pour les substances diatomiques). Il est vrai qu'on constate parfois une faible diminution, mais jamais une augmentation, comme l'exige pourtant la formule (11). On connaît même des diminutions considérables, comme chez le carbone, le bore et le silicium; on sait que ces diminutions indiquent une forte condensation de la molécule [1]).

Nous obtenons ainsi la conviction, que l'état solide doit satisfaire à une toute autre équation d'état que les états liquides et gazeux. Dans le voisinage de $T = {}^1/_2\,T_c$, où les valeurs de C_v relatives aux états liquides et solides sont si peu différentes, du moins chez les substances diatomiques, — il paraît donc qu'il se passe quelque chose de particulier dans les mouvements moléculaires et atomiques. L'état désordonné de l'état d'agrégation liquide-gazeux (ordonné au point de vue statistique seulement) passe à l'état ordonné du solide-cristallin,

---

[1]) Le fait que la chaleur spécifique de la glace, rapportée à 18 gr., n'est pas $3 \times 6 = 18$, mais 9 seulement, prouve probablement que la glace ordinaire, formée par la congélation de l'eau à 0° C., est constituée entièrement par des molécules doubles.

par opposition à l'état solide-vitreux, que l'on doit considérer comme une continuation (métastabile), avec très grande viscosité, de l'état liquide.

Quelle sera la forme de l'équation d'état de l'état solide, voilà une question dont nous ne pouvons pas nous occuper pour le moment. Toujours est-il que, pour la trouver, on devra se faire une idée nette du mouvement des atomes (p. ex. deux) dans la molécule, et du groupement et du mouvement des molécules dans le corps cristallisé.

SUR LES BACTÉRIES ACTIVES DANS LE ROUISSAGE DU LIN

PAR

M. W. BEIJERINCK et A. VAN DELDEN.

---

1. *Jusqu'où doit aller le rouissage.*

Le but du rouissage est de dissoudre partiellement et de ramollir l'écorce de la tige du lin, par l'enlèvement de la *pectose*; il en résulte la mise en liberté des faisceaux corticaux que l'on peut ensuite, après séchage, séparer aisément du bois par le broyage et le taillage. La *pectose* (*pt* fig. 1) [1]) est la substance qui constitue les parois des jeunes cellules ainsi que les couches extérieures des parois des vieilles. Pour autant que ces parois sont formées de *cellulose* dans sa forme résistante, un bon rouissage ne les transforme pas [2]).

Par le rouissage peuvent aussi se dissoudre les lamelles intermédiaires qui agglutinent les fibres des faisceaux, et alors les faisceaux se désagrègent en fibres élémentaires. Il n'est pas désirable que le processus aille jusque là, parce qu'alors la filasse ne consiste plus en longs „rubans" cohérents, mais en fibres séparées dont la longueur n'atteint que 2 cm. environ.

Les faisceaux corticaux se désagrègent toutefois beaucoup plus difficilement que l'écorce, parce que les lamelles intermédiaires des fibres du lin contiennent, outre la *pectose*, encore de la *lignose* [3]) (*lg* fig. 1) qui n'est pas transformée par le rouissage.

---

[1]) Le nom „pectose" est employé ici dans son sens le plus étendu; il comprend notamment aussi certaines modifications des parois cellulaires, même à l'état de maturité (voir pag. 437).

[2]) Pour les microbes qui attaquent la cellulose voir Omeljansky, *Centralbl. f. Bacteriol.*, 2e Abt., Bd. 8, p. 193, 1901, et G. van Iterson, *Versl. Kon. Akad. Amsterdam*, 24 avril 1903.

[3]) J. Behrens, Natürliche Röstmethoden. Das Wesen des Röstprocesses vom chemischen Standpunkte. *Centralbl. f. Bacteriol.*, 2e Abt., Bd. 8, p. 161, 1902.

Précisément par l'absence de lignose, l'écorce est attaquée beaucoup plus facilement que les faisceaux corticaux, au point que ces derniers, quand le rouissage est bien conduit, restent cohérents et se laissent détacher en entier par le taillage.

L'art du rouissage est donc de laisser le processus aller jusqu'à un certain point et de ne pas le dépasser.

Il n'est toutefois pas aisé, en pratique, de déterminer exactement quel est ce point. La raison en est surtout que les tiges de lin, que l'on a liées en gerbes à l'époque de la récolte, n'ont pas toutes atteint le même degré de maturité. Comme les tiges peu mûres „rouissent" plus facilement que celles dont le degré de maturité est plus avancé et qui sont donc plus dures, le produit que l'on obtient, en les soumettant au même processus, est fort peu homogène. Voilà pourquoi sur les bords de la Lys, aux environs de Courtrai, on se donne beaucoup de peine pour trier le lin autant que possible avant le rouissage, afin d'obtenir des gerbes homogènes. De plus, on y opère le rouissage en deux fois, ce qui permet d'égaliser les différences qui se sont produites dans la première opération.

Nous plaçant au point de vue de la théorie, nous admettons que le rouissage doit continuer jusqu'à ce que le bois (*xy* fig. 1) se détache aisément des faisceaux corticaux (*f* fig. 1) („rouissage fort"), mais ne peut pas aller aussi loin que ces faisceaux se désagrègent en leurs fibres élémentaires („rouissage faible"). A cet effet il est nécessaire que l'écorce secondaire (*cs* fig. 1) des tiges de lin se dissolve complètement et que l'écorce primaire (*cp* fig. 1) se sépare en ses cellules [1]).

2. *Pectose et pectine.*

La pectose est un composé calcique, dont la composition n'est pas encore bien connue. Abstraction faite de la teneur en chaux, cette substance est chimiquement voisine de la cellulose, mais n'est pas identique

---

[1]) Il n'est pas certain que cette manière de voir soit exacte (ou plutôt sera reconnue comme exacte quand l'industrie du lin aura cessé d'être une industrie agricole primitive). Puisqu'un bon rouissage ne cause pas le moindre préjudice à la fibre de lin elle-même, on peut se demander si le fileur n'obtiendrait pas des fils d'épaisseur beaucoup plus uniforme en partant des fibres isolées, plutôt qu'en se servant de fibres agglomérées en faisceaux d'épaisseur variable.

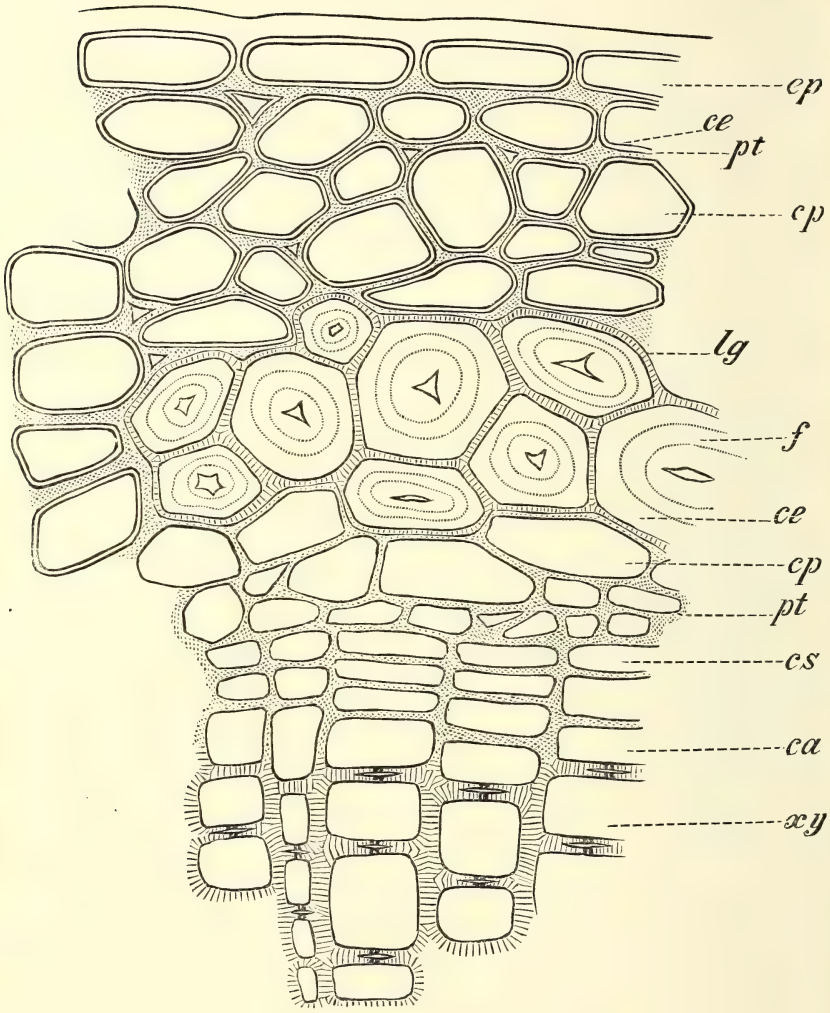


Fig. 1.

Fig. 1 (550). Coupe transversale de l'écorce et du bois d'une tige de lin. La *pectose pt* est pointillée, la *cellulose ce* est restée blanche, la *lignose lg* est hachurée; *ep* épiderme; *cp* cellules corticales primaires avec paroi externe de pectose; *f* fibres corticales avec paroi externe de pectose et de bois; *cs* cellules corticales secondaires et *ca* cellules du cambium dont les parois sont complètement constituées par de la pectose; *xy* bois avec ponctuations, aréolées ou non.

avec elle. D'après MM. TOLLENS et TROMP DE HAAS [1]) on trouve, après élimination de la chaux, à peu près la formule $n(C^6H^{10}O^5)$ ou $n(C^{12}H^{22}O^{11})$; mais pas exactement, car un petit reste de O prouve l'existence d'un groupe $COOH$, qui serait toutefois substitué dans la pectose (ces auteurs se servent ici du terme *pectine*). L'acide formant cette combinaison, M. TOLLENS le tient pour de l'acide gluconique ($C^6H^{12}O^7$), ou du moins un acide étroitement lié à celui-là, qui se trouverait dans la pectose en combinaison dans une lactone ou un éther, donc à l'état neutre. M. TOLLENS qualifie la pectose d'oxymucus végétal, mais ne parle pas de la chaux.

Par un traitement acide les diverses formes de pectose sont plus ou moins hydrolysées, mais la pectose du lin subit difficilement cette transformation. Il commence par se former de la pectine ou de la métapectine, substances qui ont un caractère acide et que l'on appelle parfois, pour cette raison, acides pectique et métapectique. La pectine se gélatinise en présence de chaux, sous l'action de l'enzyme pectase, de même que sous l'action des alcalis et de l'ammoniaque, également en présence d'un sel de calcium. Si la chaux fait défaut les combinaisons des alcalis avec la pectine sont solubles dans l'eau. On ne connaît pas une véritable gélatinisation de l'acide métapectique.

Quand l'hydrolyse est plus avancée, la pectine et la métapectine, donc aussi la pectose, forment du galactose et du pentose; d'après M. TOLLENS certaines espèces de pectine produisent aussi du dextrose et de l'arabinose, tous sucres que *Granulobacter* fait aisément fermenter.

L'ébullition avec de l'acide azotique transforme la pectose et la pectine en acide mucique.

La pectose est insoluble dans l'eau froide, l'eau chaude et l'oxyde cupro-ammoniacal; le chlorure de zinc iodé ne produit pas de coloration bleue. La pectose de la tige du lin est d'ailleurs difficilement attaquable par les acides et les alcalis dilués et ne change pas sous une action de courte durée de la vapeur d'eau surchauffée.

La pectose peut-être ramollie par les actions consécutives d'un acide

---

[1]) Untersuchungen über die Pectinstoffe, LIEBIG's *Annalen der Chemie*, 286, 278, 1895 et TOLLENS, Ueber die Constitution des Pectins, *Ibid.*, p. 292. Comme l'hydrolyse des substances pectiques donne non seulement du glucose et du galactose mais encore du pentose, M. TOLLENS donne comme composition possible $(C^5H^8O^4)^{11}C^5H^8O^5$.

d'abord, d'un alcali ensuite. Si on laisse macérer les tiges de lin dans une solution diluée d'acide chlorhydrique, qui transforme la pectose en pectine, — cette dernière restant cependant encore, comme une lamelle insoluble, empêchant les cellules de se séparer, — qu'on lave ensuite pour éliminer les sels calciques que l'acide chlorhydrique a rendus solubles, et qu'on traite enfin à l'ammoniaque ou au carbonate de soude, le ramollissement est considérable. C'est sur cette méthode, donnée pour la première fois par M. MANGIN [1]), qu'est basé le rouissage chimique patenté par BAUER, un procédé resté sans résultat pratique et prouvant que l'„inventeur" ignorait les conditions auxquelles un lin bien roui doit satisfaire.

Nous sommes parvenus à mieux dissoudre la pectose des tiges de lin en les plongeant dans une solution concentrée d'oxalate d'ammonium; le rouissage n'était toutefois terminé qu'au bout de 3 semaines, de sorte que cette expérience aussi est pratiquement sans valeur.

Tandis que la préparation de la pectose pure est rendue difficile par son insolubilité, il est aisé de préparer de la pectine. A cet effet [2]) on prend par exemple les rhizomes de la *Gentiana lutea* des pharmaciens, on les pulvérise, laisse digérer d'abord dans l'eau et verse ensuite sur la matière ainsi lavée une grande quantité d'une solution de *HCl* à 3 %; après l'y avoir laissé séjourner pendant 24 heures on filtre et on fait précipiter par l'alcool. Après avoir dissous le précipité dans l'eau bouillante, on précipite de nouveau par l'alcool et on répète cette opération jusqu'à ce que toute trace de chlore ait disparu. La pectine que l'on obtient ainsi à une réaction faiblement acide. En solution aqueuse elle se coagule sous l'action de la pectase en présence d'un sel de calcium, ou sous l'action d'un alcali + sel de calcium, en formant une gelée cohérente et transparente.

---

[1]) *Comptes rendus*, 110, 295, 1890. Bien qu'on puisse lire partout que par la méthode de MANGIN la pectose passe „en dissolution", je dois observer que cette assertion est exagérée: il n'est pas question ici d'une désagrégation des tissus en leurs cellules aussi complète que dans le rouissage.

[2]) La recette est de MM. BOURQUELOT et HÉRISSEY, *Journ. de Pharm. et de Chim.*, (6), 8, 145, 1898.

3. *Le rouissage est produit par des microbes et peut-être appelé fermentation de la pectose.*

La dissolution et l'élimination de la pectose de l'écorce de lin s'opère d'une façon complète, et sans que la paroi de cellulose des fibres soit endommagée, sous l'action de quelques espèces de microbes, appartenant aux moisissures et aux bactéries; c'est sur cette action que se basent les méthodes de rouissage ordinaires.

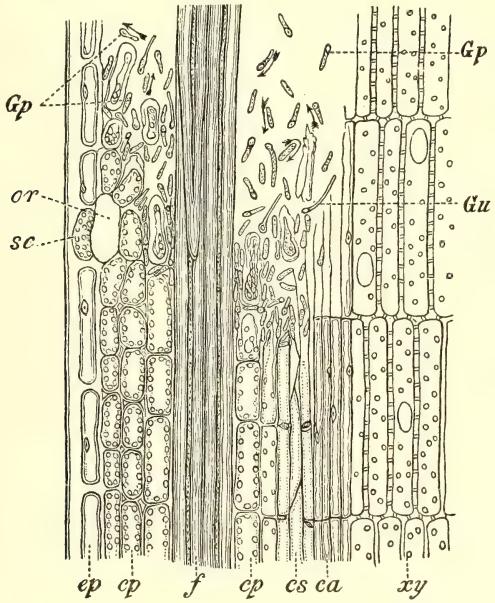


Fig. 2.

Fig. 2 (350). Rouissage observé dans une préparation microscopique, placée dans une goutte d'eau provenant d'un bon rouissage, et qui consiste en une coupe longitudinale de l'écorce et du bois d'une tige de lin. La signification des lettres est la même que dans la fig. 1; en outre: *se* cellule obturatrice d'une stomate; *or* cavité respiratoire dans l'écorce primaire; *Gp Granulobacter pectinovorum*; la vraie bactérie de la pectose; *Gu Granulobacter urocephalum*. On voit l'écorce primaire *cp* se séparer en ses cellules par la dissolution de la pectose, tandis que l'écorce secondaire *cs* et le cambium *ca* disparaissent complètement.

Ce sont des moisissures qui sont les agents actifs dans la méthode de rouissage, très primitive, que l'on applique dans les prés et que l'on appelle „rouissage par la rosée" (dauwroterij); ce sont au contraire des

bactéries qui font rouir le lin plongé dans l'eau et produisent le „rouissage blanc" et „bleu" (wit- en blauwroterij).

Dans le „rouissage par la rosée" il se forme un produit fort peu homogène dont nous ne nous occuperons pas.

Dans le „rouissage bleu" dans des fossés, ainsi que dans le „rouissage blanc", l'élément actif est une certaine bactérie anaérobie. Cet organisme particulièrement important appartient au genre *Granulobacter*; nous l'appellerons *G. pectinovorum* [1]) (*Gp* fig. 2). Actuellement l'industrie du rouissage n'est plus qu'une méthode de culture plus ou moins rationnelle de cette espèce.

A un point de vue théorique il est intéressant de faire remarquer qu'il y a aussi quelques bactéries aérobies qui provoquent le rouissage en plein air. Ce sont diverses espèces de ce groupe de bactéries que l'on appelle les bactéries du foin, et dont les principales sont: *Bacillus mesentericus vulgatus*, *B. subtilis* et *Granulobacter* (*Bacillus*) *polymyxa* (= *B. solaniperda* Kramer); on les connaît aussi sous le nom de „bactéries de la pomme de terre".

4. *Expériences de rouissage en petit pour examiner le pouvoir rouissant des microbes en culture pure.*

Afin de déterminer s'il y a moyen de rouir à l'aide de l'un ou l'autre microbe déterminé, on doit disposer d'un lin non roui et complètement stérile. On obtient ce lin en soumettant les tiges pendant quelque temps à une température de 125 à 130° C., dans le stérilisateur à vapeur; ce surchauffage est lui-même sans effet au point de vue du rouissage, et laisse aussi la fibre inaltérée.

Pour les expériences en petit avec les organismes anaérobies, nous avons pris tout simplement de larges tubes à réaction, et nous y avons introduit du lin, lavé ou non à l'eau, en masse suffisamment serrée pour que le frottement contre la paroi de verre l'empêchât de venir flotter à la surface de l'eau dont nous remplissions le tube. Après avoir bouché ces tubes à l'ouate nous les avons mis dans le stérilisateur.

Il est vrai que pendant la culture l'air pouvait s'y introduire par le bouchon, mais quand on prend des tiges de lin assez longues, de 20 cm.

---

[1]) Il a été découvert par M. Winogradsky (*Comptes rendus*, 121, 742, 1895). M. Störmer (*Mittheil. der deutschen Landwirthschafts Gesellschaft*, 32, 193, 1903) s'est servi du nom *Plectridium pectinovorum*.

p. ex., cet accès de l'air n'est pas désavantageux pour les anaérobies, pourvu que l'on prenne la précaution d'introduire en même temps dans les tubes une espèce vulgaire de microbe aérobie, qui vit à la surface et y absorbe l'oxygène. Dans ce but nous nous sommes toujours servis d'une levure du genre *Torula*.

Pour examiner les microbes aérobies on étend le lin en couche mince au fond d'un large ballon d'Erlenmeyer, et après y avoir versé une couche d'eau peu profonde on stérilise le tout; puis, après refroidissement, on infecte avec l'espèce que l'on veut observer et on cultive à 35° ou à une température plus basse, suivant l'espèce que l'on veut étudier. Au bout de 2 à 3 jours le rouissage est achevé.

En examinant de cette façon les nombreux microbes que nous avons pu isoler du lin en voie de rouissage, le résultat a été négatif pour de beaucoup le plus grand nombre. C'est ainsi que nous avons observé que le rouissage *n'est pas* produit par les diverses espèces de levure alcoolique, de *Mycoderma*, de *Torula*, d'*Oidium* et de levure rouge, ni par les ferments lactiques, les bactéries du vinaigre et les diverses formes du groupe *Aërobacter*, telles que *A. coli* et *A. aerogenes*; tous ces organismes se rencontrent en très grand nombre dans les eaux rouissantes naturelles.

Les espèces aérobies du groupe des bactéries du foin (*B. mesentericus*, *B. polymyxa* et *B. subtilis*) mentionnées au § 3, au moyen desquelles on peut parfaitement rouir quand l'air a suffisamment accès, sont rares dans une bonne eau de rouissage.

5. *Le rouissage est produit par un enzyme, la pectosinase, sécrété par les bactéries de la pectose.*

L'action sur le lin du *Granulobacter pectinovorum* anaérobie, aussi bien que des bactéries aérobies du foin et des moisissures, est produite par un enzyme spécifique, la *pectosinase* [1]). Cet enzyme exerce, tout comme les acides, une action hydrolysante, transforme d'abord la pectose en pectine, puis la pectine en sucres; ce sont ces derniers qui entrent en fermentation, sous l'influence de *G. pectinovorum* (*Gp* fig. 2),

---

[1]) Cet enzyme n'est pas identique avec la „pectinase" de MM. Bourquelot et Hérissey (*Comptes rendus*, 127, 191, 1898; *Journ. de Pharm. et de Chimie*, (6), 10, 145, 1898) du moût vert, car on ne peut pas rouir le lin avec ce produit, mais la pectinase de ces auteurs est certainement identique avec la „cytase" de M.M. Brown et Morris (*Journ. Chem. Soc. Trans.*, 1890, p. 458.)

en formant de l'hydrogène, de l'anhydride carbonique et un peu d'acide butyrique. Par les bactéries du foin ils sont assimilés et transformés par la respiration ordinaire.

D'après ce qui précède il s'agit ici du galactose et du xylose, et peut-être, dans quelques cas, du glucose et de l'arabinose qui, comme nous l'avons vu tantôt, ont été trouvés par M. Tollens comme des produits de l'hydrolyse des substances pectiques par des acides.

La pectosinase est difficilement soluble dans l'eau d'où l'on peut la précipiter par l'alcool. En présence de chloroforme et quand les microbes eux-mêmes faisaient défaut, nous sommes parvenus, au moyen de cette substance, à dissocier en leurs cellules de minces plaques de pommes de terre, et à liquéfier des plaques de pectine, préparées en faisant coaguler au moyen de pectase + $CaCl^2$ une pectine extraite de *Gentiana lutea* (voir § 2). L'action de l'enzyme isolé est faible, beaucoup plus faible que quand les bactéries qui le sécrètent sont elles-mêmes présentes à l'état vivant. C'est ce qui résulte p. ex. de la facilité avec laquelle les bactéries du foin désagrègent à 37° C. des plaques de pommes de terre vivantes, tandis que cette désagrégation s'opère difficilement par l'enzyme, que ces bactéries mettent en liberté, préparé chimiquement.

L'étude de la pectosinase est rendue très difficile par l'insolubilité de cette substance dans l'eau, et encore plus par la façon rapide et apparemment capricieuse dont toutes les bactéries de la pectose, que nous avons examinées, perdent le pouvoir de la mettre en liberté. D'une grande importance est surtout la propriété suivante de l'enzyme, en rapport avec cette autre de la bactérie elle-même, productrice aussi bien de l'enzyme que de l'acide.

Tandis que l'action de la pectosinase est favorisée par la présence d'un peu d'acide, la croissance de la bactérie de la pectose est par là ralentie.

Pour ce qui regarde le processus du rouissage même, dont le but immédiat est évidemment la *production* de l'enzyme, on a à tenir compte surtout, si pas exclusivement, des propriétés et spécialement des circonstances de *production* des microbes eux-mêmes. A ce point de vue l'acidité, ou plus exactement la formation d'acide la plus faible possible sera donc favorable au processus.

Il résulte de ce qui précède que la question principale dans le rouissage est celle-ci: Quelles sont les conditions vitales des bactéries actives, et de quelle manière peut-on en obtenir, dans les tiges de lin, une multi-

plication et une accumulation telles que les autres microbes sont refoulés, et que le processus s'accomplit régulièrement, grâce à la formation d'une quantité suffisante de pectosinase, sans accumulation d'acide?

Il est vrai que M. Winogradsky à déjà donné en partie une réponse à cette question, par la découverte de la bactérie de la pectose. Mais le point le plus important dans l'arrangement d'une épreuve de rouissage, savoir le renouvellement de l'eau, lui a échappé. *Il n'existe donc pas, en ce moment, d'indications nettes relativement aux moyens qui permettent d'arriver à une accumulation naturelle, dans les tiges de lin, des bactéries spécifiques du rouissage, et pas davantage quant à la façon dont ce processus peut être dirigé rationnellement.*

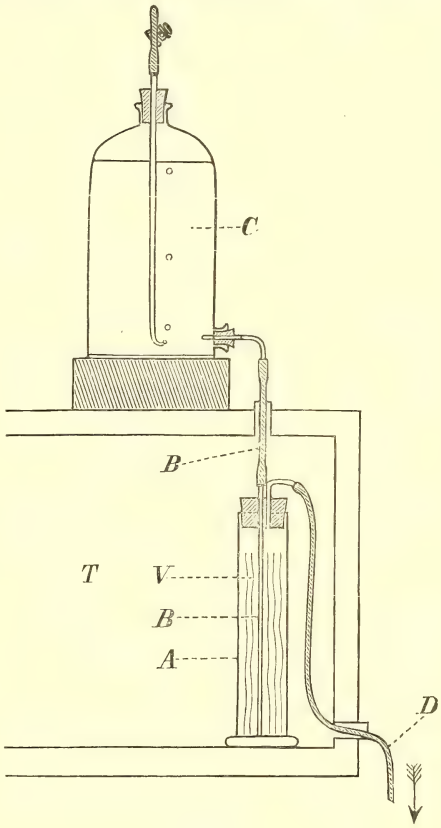


Fig. 3.

Fig. 3. Appareil pour rouissage dans un courant d'eau. *A* éprouvette avec lin *V*, *B* tube par lequel l'eau qui vient du réservoir *C* arrive au fond de *A*, *D* tube abducteur, *T* thermostat.

C'est cette lacune que nous allons maintenant combler.

6. *Expérience à circulation d'eau pour l'explication du rouissage.*

Une éprouvette *A* (fig. 3) est complètement remplie de lin *V*, au point que, par frottement les unes contre les autres et contre la paroi de verre, les tiges ne peuvent remonter à la surface de l'eau avec laquelle on remplit l'éprouvette. On obtient ainsi 5 à 10 parties en poids de lin sur 100 p. d'eau.

Un tube de verre *B* pénètre jusqu'au fond du verre *A* et sert à amener de l'eau pure, venant d'un réservoir *C* placé à une certaine hauteur. Cette eau filtre en s'élevant à travers les tiges de lin à mesure que l'eau provenant du lavage s'écoule par *D*; cette eau enlève ainsi la plupart des substances solubles, tandis que *la pectose insoluble reste dans les tiges*. Ce qui s'écoule en *D* peut-être appelé l'„eau de rouissage" (root-water). Au commencement de l'expérience elle contient beaucoup de substances dissoutes et peu de bactéries, et diffère donc considérablement de l'eau qui découle plus tard, et qui contient au contraire beaucoup de bactéries et peu de corps dissous.

L'éprouvette *A* est placée dans un thermostat *T*, qui la maintient à une température de 28 à 35° C.

Quand on retire le lin de l'éprouvette au bout de 2 à 3 jours, on constate que le rouissage est plus ou moins parfait quand le courant d'eau a été suffisant pour renouveler l'eau de l'éprouvette cinq à dix fois. Comme notre éprouvette contenait 300 cm³., il fallait y laisser passer 1,5 à 3 litres. Dans ces expériences en petit il est bon de faire arriver le courant d'eau au fond du tube et de laisser s'écouler les couches supérieures, afin d'empêcher que les gaz de la fermentation ne bouchent les tubes; *un pareil procédé serait défectueux dans les expériences en grand, où l'eau du lavage, étant plus lourde, doit être enlevée par en-dessous.*

Quand on examine au microscope l'écorce rouie, ou bien encore la moelle, ou le liquide contenu dans la tige, on y trouve une accumulation de la bactérie caractéristique, mentionnée plus haut, *Granulobacter pectinovorum* (Planche, fig. 1); elle a refoulé pour ainsi dire tous les autres microbes et remplit littéralement les espaces entre les cellules (*Gp* fig. 2); en plusieurs endroits elle recouvre complètement la surface des fibres et a fait dissoudre totalement les cellules à parois minces de l'écorce secondaire, de sorte que les faisceaux corticaux ont été tout à fait détachés du bois. Une solution d'iode colore cette bactérie en bleu presque sur toute sa longueur, par suite de la granulose qu'elle contient.

C'est un organisme anaérobie. L'expérience précédente, où un courant d'eau aérée lave continuellement les tiges de lin, prouve cependant que son développement n'est pas arrêté par une quantité d'air assez considérable; un examen plus minutieux a même appris qu'ici comme dans d'autres cas d'anaérobiose une aération modérée, loin d'être désavanta-

geuse, est bienfaisante et même nécessaire à la longue pour que la croissance continue.

Comme nous avions observé qu'aux environ de Courtrai et à Courtrai même l'eau de la Lys était fortement chargée d'acide sulfhydrique, nous avons cru intéressant d'ajouter à l'eau, qui devait servir au rouissage, environ 50 mgr. de H^2S par litre; cela suffisait pour qu'il restât encore un peu de H^2S dans l'eau provenant de l'expérience. Nous avons pu nettement constater qu'il en résultait un ralentissement du processus, qui était aussi moins parfait que quand il n'y avait pas d'hydrogène sulfuré; le *G. pectinovorum* s'était néanmoins fortement accumulé.

Toute autre était l'influence de KNO^3. Quand nous ajoutions cette substance à l'eau d'expérimentation à raison de 0,2 gr. par litre, nous en retrouvions encore une trace dans l'eau d'écoulement. Dans ce cas l'accumulation de *G. pectinovorum* et le rouissage étaient parfaits. Aussi M. Plaisier, commerçant en lin à Hendrik Ido Ambacht, au jugement duquel nous avons soumis les échantillons de nos lins rouis, a-t-il trouvé notre lin au salpètre „excellent". Mais il va de soi que les bonnes eaux à rouissage sont ordinairement tout à fait exemptes de nitrates.

En réalité, dans notre expérience de rouissage, l'accumulation repose non seulement sur l'aération, nécessaire quoique faible, mais encore sur cette circonstance que *le courant lave le lin pendant les 24 premières heures d'une façon si efficace, que les combinaisons azotées solubles sont presque complètement éliminées et qu'il ne reste que l'albuminoïde protoplasmique, difficilement soluble, des cellules du lin; avec les hydrates de carbone encore présents et la pectose, cette matière albuminoïde est précisément la nourriture par excellence de G. pectinovorum, et aussi la nourriture requise pour produire la sécrétion de pectosinase et mettre en train le processus du rouissage.* Si ce lavage n'a pas eu lieu, c. à d. si l'on fait cette expérience sans courant d'eau, on observe bien un développement considérable de toutes espèces de bactéries, mais *les deux premiers jours* il ne se produit pas une véritable accumulation de *G. pectinovorum* et le rouissage n'a pas lieu, ou a lieu beaucoup plus imparfaitement.

Le raison de ce phénomène, très remarquable, doit être cherchée exclusivement dans une concurrence entre diverses espèces de microbes. C'est ce qui résulte du fait que, sans renouveler l'eau, on peut parfaitement rouir le lin à l'aide d'une culture pure de *G. pectinovorum.* Il suit de là que les substances éliminées du lin par l'eau courantes ne sont pas elles-mêmes nuisibles pour *G. pectinovorum,* mais elles favorisent la

croissance des autres espèces, particulièrement des micrococques lactiques, dont la multiplication dans „l'eau de rouissage" un peu concentrée est si rapide que *G. pectinovorum* ne peut se développer que difficilement et trop tard. Mais de plus il est bien établi que dans un liquide dilué la sécrétion de pectosinase est plus abondante que dans une solution nutritive plus concentrée. Ainsi par exemple, nous ne sommes pas parvenus à rouir le lin en le plaçant dans un extrait de moût, dilué et stérilisé, indiquant environ 2° au saccharimètre de BALLING, mélangé de craie et subissant une fermentation rapide sous l'action d'une culture pure de *G. pectinovorum*. Il paraît donc que dans des conditions nutritives aussi favorables la pectosinase ne se forme pas du tout.

Il y a donc une double raison pour laquelle le lessivage est favorable au rouissage: la bactérie de la pectose devient prépondérante et la sécrétion de pectosinase est activée.

Si l'on compare l'image microscopique des bactéries du lin (Pl. fig. 1), roui suivant notre „expérience à circulation", avec celle des bactéries obtenues de la manière ordinaire, c. à d. par le rouissage „blanc" ou „bleu", on est frappé de la grande différence entre les deux préparations. Dans le dernier cas on ne voit pour ainsi dire que les espèces qui rendent la culture impure, et l'on a de la peine à découvrir le *G. pectinovorum*; dans l'expérience à circulation d'eau *G. pectinovorum* semble se trouver en culture presque pure [1]).

7. *Simplification de l'expérience précédente.*

Quand nous eûmes établi la grande importance du lavage des tiges de lin et de l'aération pour le processus du rouissage, nous avons cherché à remplacer la „méthode de circulation" par un procédé de renouvellement de l'eau plus rationnel et plus pratique.

Nous y sommes parvenus de la manière bien simple que voici.

Après avoir laissé l'eau séjourner sur le lin pendant 24 heures, nous l'avons déversée complètement, de manière à laisser les espaces entre les tiges se vider et permettre à l'air d'y pénétrer. Nous y avons ensuite versé de l'eau fraîche d'environ 30° C., ou bien une bonne eau de rouissage provenant d'une opération antérieure. En employant de l'eau fraîche, nous constations qu'il était recommandable de répéter le renou-

---

[1]) Voir aussi § 12.

vellement toutes les 24 heures, mais, quand nous disposions d'une bonne eau de rouissage, un second renouvellement était déjà superflu, parce que cette eau contenait déjà une quantité suffisante de *G. pectinovorum.*

Cette méthode d'opérer, que l'on pourrait appeler „méthode de déversement", fournissait également des échantillons excellents de lin roui au bout de $2\,^1/_2$ à 3 jours. Elle semble même avoir sur la méthode de circulation, dans une application en grand, cet avantage que par le déversement l'eau de rouissage concentrée est enlevée beaucoup plus complètement aux interstices entre les tiges que par le lent déplacement du courant d'eau. Pour la même raison l'*aération* sera plus complète, en tous les points des gerbes de lin, par „déversement" que par „circulation".

Nous basant sur l'expérience ainsi acquise, nous pouvons donc être certains que toute autre méthode de renouvellement de l'eau, garantissant une aération et un lessivage suffisants, pourra remplacer les méthodes de „circulation" et de „déversement", à condition que l'on ait soin de ne pas endommager les tiges de lin, si frêles et si aisément blessées pendant le rouissage.

C'est le moment de faire remarquer encore une fois que, bien que *G. pectinovorum* appartienne aux bactéries anaérobies obligatoires, l'aération relativement forte dont il vient d'être question est pourtant réellement favorable à son développement. Cela est du reste pleinement d'accord avec l'expérience acquise avec tous les autres organismes anaérobies bien étudiés. Chaque nouvelle recherche prouve donc, avec une évidence de plus en plus grande, que les organismes anaérobies dans le sens strict du mot n'existent pas, et que la manière dont ces êtres se comportent vis à vis de l'oxygène libre est mieux rendue par le terme „microaérophilie" que par celui d'„anaérobiose".

8. *Application de notre expérience dans l'industrie du rouissage* [1]).

En pratique le rouissage a lieu jusqu'ici d'une façon très primitive. Même sur les bords de la Lys, près de Courtrai, d'où viennent au

---

[1]) Le rouissage „en cuve" empêche le blanchiment du lin à la lumière, une opération très importante dans le rouissage „blanc", combiné jusqu'ici avec séchage à l'air libre et au soleil. A l'avenir, dans les établissement liniaires, on devra donc avoir recours à un procédé de blanchiment chimique. Des expé-

marché les meilleures fibres de lin, un observateur même peu attentif est frappé des mauvaises conditions dans lesquelles on travaille et des fautes que l'on commet.

Une première tentative d'amélioration a été faite dans notre pays, en 1893, par la Societé pour l'Industrie Liniaire Néerlandaise, qui a tâché de remplacer le rouissage en eau libre, par le rouissage „en cuve".

Cette méthode consiste à placer les gerbes de lin, verticalement et serrées les unes contre les autres, dans une grande cuve en bois, présentant à quelque distance du fond une cloison en tamis, sur laquelle repose le lin et sous laquelle peut se rassembler l'eau de lavage, qui descend par son propre poids quand la cuve a été complètement remplie d'eau.

De même M. le baron Rengers, à Oenkerk, a essayé d'améliorer le rouissage du lin en opérant suivant le „procédé à l'eau chaude". Dans ce procédé les gerbes de lin sont placées dans une marmite en fer, complètement fermée, que l'on remplit d'eau tiède (28° à 35° C.); le rouissage y serait accompli en trois jours.

Le rouissage „en cuve" de même que celui „à l'eau chaude" ne peuvent toutefois s'effectuer avec succès, que si l'on soigne en même temps pour un renouvellement convenable de l'eau; ce renouvellement est possible de diverses manières, mais on n'en a pas suffisamment tenu compte jusqu'ici.

Le rouissage „en cuve" présente les avantages suivants.

1°. Les cuves peuvent être placées dans les bâtiments d'une fabrique, où peuvent aussi s'effectuer les autres manipulations que le lin doit subir.

2°. La température de l'eau destinée au rouissage peut être réglée à volonté, ce qui fait disparaître la différence entre les méthodes de rouissage en cuve et à l'eau chaude. Le rouissage peut d'ailleurs s'opérer toute l'année.

3°. Il est facile de régler le lessivage et l'aération du lin, ce qui assure

---

riences ont appris qu'on pourra se servir à cet effet d'ozone ou d'eau oxygénée. Des déterminations de solidité au dynamomètre devront apprendre s'il y a moyen d'employer des hypochlorites („blanchiment électrique") sans affaiblir les fibres. Grâce au concours bienveillant de MM. les Proff. Kraus et van der Burg, l'Ecole Polytechnique de Delft dispose des appareils nécessaires pour ce genre d'expériences. Il est évident que le rouissage „en cuve" aura comme conséquence qu'on s'occupera de la fabrication de bons appareils de séchage et de plus d'une difficulté *que l'industrie mettra un certain temps à vaincre.*

l'accumulation et la multiplication de la bactérie de la pectose, tout en écartant *les microcoques de la fermentation lactique*, *les grands ennemis de l'industrie liniaire.*

Ce qui précède permet de prévoir quelles sont les conditions théoriques auxquelles le rouissage en cuve doit satisfaire en général; il est bon toutefois d'insister encore sur les points suivants, d'où dépend le succès ou l'insuccès de l'opération.

En premier lieu, on doit faire en sorte que l'eau plus dense, qui résulte du lavage du lin, puisse être aisément enlevée. Quand on emploie une cuve à double fond, elle se rassemble sous le lin; on peut donc commencer par remplir la cuve complètement d'eau, laisser reposer pendant 24 heures, puis laisser toute l'eau s'écouler. De cette manière le lin vient en contact avec l'air d'une façon très uniforme, et toutes les parties des gerbes, même les plus serrées, sont convenablement aérées („méthode de déversement").

Il suffit de renouveler l'eau une seule fois [1]).

On commet une faute grave en laissant s'écouler par en-dessus l'eau provenant du lavage et introduisant l'eau fraîche par en-dessous. De cette manière, en effet, on ramène l'eau du lavage entre les tiges de lin; de plus, on empêche ainsi un lessivage uniforme parce que l'eau ascendante suivra évidemment les voies où la résistance est la plus faible, c. à d. les intervalles entre les gerbes, et ne pénètrera pas dans les endroits les plus serrés où sa présence est surtout nécessaire. En opérant de cette façon, on entrave donc la croissance de la bactérie de la pectose, tout en favorisant celle des ferments lactiques. De plus l'aération, qui a lieu pour ainsi dire d'elle-même et partout uniformément par un déversement complet de l'eau de lavage, deviendrait par là très irrégulière et imparfaite.

En second lieu, il ne suffit pas, après le premier déversement, de remplir la cuve d'eau fraîche, mais on doit y ajouter une grande quantité d'une *bonne* eau de rouissage, provenant d'une opération antérieure, afin d'introduire partout dans le lin les bactéries de la pectose; le lin

---

[1]) Les expériences faites avec des cultures pures de la bactérie de la pectose ont prouvé qu'en théorie il n'est même pas nécessaire de renouveler l'eau complètement; mais il est probable que par le rouissage en cuve, entrepris en grand, l'état idéal ne pourra jamais être atteint par suite de la concurrence d'autres organismes, particulièrement des ferments lactiques et butyriques, qui tendent à refouler la bactérie de la pectose.

n'apporte par lui-même qu'un petit nombre de ces microbes, qui ne sont pas du tout universellement répandus, ni sur le lin, ni dans les eaux.

Avant d'avoir à sa disposition une bonne eau de rouissage, il sera nécessaire de renouveler l'eau une seconde fois après 24 heures, donc deux jours après le remplissage de la cuve, et de la remplacer par de l'eau fraîche. On peut faire cette seconde opération en toute sécurité, car au bout de deux jours les bactéries se sont déjà accumulées en telle quantité dans les tiges de lin que le second lavage ne les enlève qu'en partie.

Combien il est aisé d'obtenir une bonne eau de rouissage, cela résulte de la description de l'expérience à circulation d'eau (§ 6).

En troisième lieu, il sera nécessaire de régler avec soin la température. Nos expériences en petit ont montré que la température la plus favorable est comprise entre 28° et 35° C. Au bout de 2 $^1/_2$ à 3 jours on retire alors des cuves un lin roui de qualité excellente (voir la note au bas de la p. 431). Il se peut qu'en prolongeant la durée du rouissage on puisse abaisser la température jusqu'à 25° ou 27° C. Les résultats pratiques devront nous apprendre s'il y a là quelque avantage.

9. *Culture pure de la bactérie de la pectose.*

La culture pure de *G. pectinovorum,* espèce de *Granulobacter* qui, comme toutes les autres, produit des spores, réussit sans trop de peine de la manière suivante.

Dans une boîte de verre on prépare un terrain de culture, composé d'extrait de moût dilué d'environ 2° Balling avec 2 % d'agar et 2 % de craie; sur ce terrain on étend un peu de matière enlevée à l'écorce d'une tige de lin, bien rouie et pasteurisée à 90° C., afin d'obtenir des colonies en traits de *G. pectinovorum.* La pasteurisation est nécessaire pour tuer les bactéries concomitantes, qui ne produisent pas de spores, particulièrement les ferments lactiques; elle ne peut toutefois s'effectuer à une température trop élevée, parce que la plupart des spores de la bactérie de la pectose meurent elles-mêmes au point d'ébullition de l'eau.

On place la boîte de verre dans un exsiccateur bien clos avec robinet à trois voies, où l'on met en outre une écuelle d'hydrosulfite alcalin. On évacue l'exsiccateur à la trompe et on le remplit d'hydrogène (ou

d'acide carbonique), puis on évacue de nouveau et on répète cette opération jusqu'à ce que l'on puisse admettre que l'oxygène, que l'on n'enlève jamais entièrement, a atteint le minimum de pression que les bactéries anaérobies peuvent supporter; c'est du reste aussi dans le but de diminuer cette pression que nous introduisons l'hydrosulfite. L'exsiccateur est placé dans un thermostat d'environ 35° C.; au bout de 2 à 3 jours on voit les colonies des anaérobies se développer suivant les traits inoculatoires.

Ces colonies appartiennent surtout aux quatre espèces suivantes de *Granulobacter*:

1. *G. pectinovorum*
2. *G. urocephalum*
3. *G. saccharobutyricum*
4. *G. butylicum*;

j'ai donné son nom à la troisième espèce et j'ai décrit la quatrième dans un travail antérieur [1]). Seules les deux premières espèces, *G. pectinovorum* et *G. urocephalum*, sont de véritables bactéries du rouissage; la première est très active, la seconde l'est beaucoup moins. Les deux autres espèces, les ferments butyrique (*G. saccharobutyricum*) et butylique (*G. butylicum*) ne rouissent pas du tout. Les colonies de ces quatre espèces se colorent en bleu foncé quand on y verse une solution d'iode, par suite de la granulose qu'elles contiennent. De plus, dans toutes les colonies on trouve des bâtonnets qui ne se colorent pas en bleu par l'iode et que j'ai décrits, à une autre occasion [2]), comme „formes à oxygène" de *Granulobacter*. Quelques-unes des colonies sont même exclusivement constituées par cette forme, ne se colorent pas en bleu par l'iode, et ne contiennent pas de clostridies, mais seulement des bâtonnets où l'on trouve rarement des spores.

Si l'on n'a pas pris soin de pasteuriser la matière empruntée aux tiges de lin et employée pour la semence, il se forme sur les plaques, parmi plusieurs autres espèces, particulièrement des colonies de micrococques lactiques, dont les dimensions sont beaucoup plus fortes que celles des colonies de *Granulobacter* et qui sont par là facilement reconnaissables.

---

[1]) Sur la fermentation et le ferment butyliques; ces *Archives*, 29, 1, 1896

[2]) *Ibidem*, p. 35.

10. *Description de Granulobacter pectinovorum.*

Sur le terrain de culture, décrit § 9, les colonies de *G. pectinovorum* sont faciles à reconnaître par le „phénomène du moiré", représenté sur la planche, fig. 3. Il consiste en ceci que, quand on laisse tomber la lumière obliquement à travers la colonie, on observe des champs singuliers, presque rectangulaires, sombres ou clairs, dont la teinte peut varier, ce qui provient d'une réflexion sur des groupes de bactéries, où les individus sont parallèles entre eux tandis que les axes des groupes sont à peu près perpendiculaires.

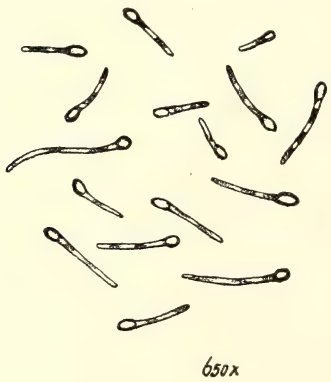


Fig. 4.

Fig. 4 (650). Culture de *Granulobacter pectinovorum* dans une solution de pectine et de sulfate d'ammonium. Les extrémités épaissies contiennent des spores oblongues; les parties sombres des bâtonnets indiquent de la granulose.

Quant à la bactérie elle-même, la description qu'en donne M. Winogradsky [1]) correspond parfaitement à mes observations. C'est une espèce assez grande, produisant des spores dans une dilatation voisine d'une extrémité, mais non à l'extrémité même, ce qui la fait ressembler à la larve d'une grenouille (Pl. fig. 2). La longueur des bâtonnets est de 10 à 15 μ et l'épaisseur 0,8 μ; ces bâtonnets peuvent cependant devenir beaucoup plus longs; les vieux individus deviennent plus épais et se dilatent jusqu'à 3 μ à quelque distance de l'extrémité; la spore oblongue, qui se forme dans cette dilatation, mesure 1,8 μ sur 1,2 μ.

Dans un extrait de moût dilué et à l'abri de l'air il s'opère une vive fermentation, mais sans formation d'acide butyrique.

Avec l'amidon [2]), l'inuline, la mannite, l'érythrite, la glycérine et la gomme arabique on n'obtient point de fermentation.

Avec la peptone ou un bouillon de viande dilué, ou encore avec de l'albumine comme source d'azote, notre bactérie fait fermenter le glucose, le lévulose, le galactose, le sucre de lait et le maltose, et il se

---

[1]) *Comptes rendus*, 121, 744, 1895.

[2]) M. Winogradsky dit au contraire que l'amidon entre en fermentation.

forme alors un peu d'acide butyrique. Les substances albuminoïdes et la gélatine sont peptonisées.

En employant l'ammoniaque comme source d'azote nous n'avons pas pu faire fermenter ces sucres dans les cultures pures.

La pectine préparée comme au § 2 se décompose quand on prend de l'albumine, de la peptone ou du bouillon de viande, et même, quoique difficilement, avec de l'ammoniaque comme source d'azote; par là la bactérie occupe une place à part et se distingue nettement d'autres organismes, surtout des ferments butyrique et butylique, qui n'attaquent pas du tout la pectine. Cette décomposition est accompagnée d'une sécrétion de pectosinase.

G. pectinovorum n'attaque pas du tout la cellulose dans sa forme resistante, soit p. e. comme papier à filtrer, soit comme précipité amorphe. Aussi le rouissage n'a-t-il pas la moindre influence sur la fibre de lin elle-même. Au contraire la cellulose de moindre résistance, comme celle des racines comestibles, p. e. des navets et du choux-rave, est difficilement mais indubitablement dissoute et fermentée. Mais, quoique cette substance se colore en bleu par l'iode en présence du chlorure de zinc, il est difficile de la différencier nettement de la pectose, à laquelle elle se rattache par toute une série de corps intermédiaires.

Ainsi qu'on peut s'en assurer sur la photographie (Pl. fig. 2), l'image fournie par la culture pure sur de l'extrait de moût à l'agar, est tout à fait différente de celle du ferment butyrique, qui donne des clostridies courtes et épaisses.

Il en est de même dans les liquides de culture. La fig. 4 ci-contre représente la bactérie de la fermentation de la pectine de rhizome de gentiane à 35° C. dans:

Eau de conduite	100
Pectine	2
$(NH^4)^2SO^4$	0,05
K^2HPO^4	0,05
Craie	2.

Les parties sombres indiquent les endroits où s'est accumulée la granulose. Les clostridies, toujours peu dévéloppées dans cette espèce, font ici complètement défaut. La forme de notre bactérie, dans ce liquide de culture et dans d'autres du même genre, est caractéristique, et ne se retrouve que chez *G. urocephalum*.

11. *Description de Granulobacter urocephalum.*

La différence entre *G. pectinovorum* (*Gp* fig. 2, Pl. fig. 3) et *G. urocephalum* (*Gu* fig. 2, Pl. fig. 4), qui s'accumule aussi, quoique en moins grande quantité, dans le lin rouissant, consiste d'abord dans la forme, — celle de *Urocephalum* rappelant un bâton de tambour, bien que là aussi la spore ne soit pas ronde, mais oblongue, comme on peut le voir nettement sur la fig. 2 du § 3. Puis, la première espèce sécrète une quantité bien plus grande de l'enzyme pectosinase que *G. urocephalum*, et c'est de là que provient la présence beaucoup plus générale de *G. pectinovorum* dans le lin rouissant. Leur nom indique déjà que les deux espèces se colorent en bleu par l'iode.

Voici encore une différence caractéristique entre les deux. Quand on les conserve sur des plaques d'agar avec extrait de moût dilué et craie, les colonies de *G. pectinovorum* (Pl. fig. 2) passent bientôt à l'état de détritus, dans lequel les spores seules sont encore nettement reconnaissables; les colonies de *G. urocephalum*, au contraire, restent beaucoup plus longtemps intactes et les bactéries y conservent nettement leur forme. Ce phénomène de bactériolyse a probablement quelque rapport avec la sécrétion de pectosinase; on l'observe aussi chez les bactéries du foin.

Mais la différence principale entre *G. urocephalum* et *G. pectinovorum*, c'est qu'avec des sels d'ammonium comme source d'azote la première des deux espèces peut faire fermenter toute espèce d'hydrates de carbone, tels que le glucose, le sucre de lait, le sucre de canne et la dextrine, alors que *G. pectinovorum* exige pour cette fermentation de la peptone ou du bouillon de viande. Par contre *G. urocephalum* attaque la pectose d'une façon si peu vive qu'on n'observe pas de fermentation, même quand on prend du bouillon comme source d'azote. Chez *G. urocephalum* la formation de trypsine est presque tout aussi vive que chez *G. pectinovorum* et beaucoup plus vive que chez *G. saccharobutyricum*. La sécrétion de diastase est nulle chez *G. pectinovorum* et chez *G. urocephalum* elle est très faible, beaucoup plus faible même que chez le ferment butyrique.

Les deux espèces produisent beaucoup de mucus végétal qui provient des parois épaissies et liquéfiées des bactéries elles-mêmes; on le retrouve dans le résidu que l'on obtient par l'évaporation de l'eau provenant du rouissage. Ce résidu contient encore de la pectine et évidemment les bactéries elles-mêmes, qui en constituent la plus grande partie.

12. *Expérience d'accumulation de G. urocephalum. Pourquoi les ferments butyrique et lactique disparaissent dans un bon rouissage.*

La forte accumulation de *G. pectinovorum* dans nos expériences de „circulation" et de „déversement" est la conséquence d'une double adaptation de ce ferment: il est adapté d'une part aux albuminoïdes insolubles de la tige de lin par son fort pouvoir peptonisateur, d'autre part à la pectose insoluble par la sécrétion de pectosinase.

La raison pour laquelle *G. urocephalum* aussi se multiplie dans le lin, quoiqu'à un moindre degré, et celle pour laquelle le ferment butyrique, pourtant si répandu et si résistant, disparaît, ont été fournies par la méthode suivante d'accumulation de *G. urocephalum*, trouvée par M. G. VAN ITERSON lors d'une recherche sur la fermentation butyrique.

Quand on ajoute à l'un ou l'autre carbohydrate, p. ex. à de l'amidon soluble, du glucose, du saccharose ou du sucre de lait, une très petite quantité d'albumine ou de peptone, ou encore un peu de bouillon de viande, comme source d'azote, — p. ex. dans le rapport:

Eau de conduite	100
Glucose	5
Albumine	0,1
K^2HPO^4	0,05
Craie	5,—

que l'on infecte ensuite au moyen de terreau, et que l'on cultive à 35° dans un flacon fermé, il commence par se produire il est vrai une fermentation butyrique propre produite par *G. saccharobutyricum*, notamment aussi longtemps qu'il y a encore dans le liquide des combinaisons azotées solubles; mais bientôt elle est remplacée par une fermentation due à *G. urocephalum*, qui produit de l'acide butyrique en moindre quantité et se laisse reconnaître aisément au microscope.

Quand on effectue un transport du liquide en fermentation dans le même liquide frais, le ferment butyrique ne disparaît pas entièrement, il est vrai, mais le caractère spécifique de la fermentation à *Urocephalum* devient néanmoins plus convaincant. Si l'on ajoute à la matière, lorsque la fermentation est terminée, une nouvelle quantité de sucre (et de craie), on constate que la purification du ferment va encore plus loin.

En employant moins de sucre, on trouve que les composés azotés

solubles, présents p. ex. dans l'albumine, deviennent gênants parce qu'ils favorisent le développement du ferment butyrique.

Si l'on répète cette épreuve, en remplaçant l'albumine par un sel ammoniacal, *G. urocephalum* disparaît totalement et le ferment butyrique, *G. saccharobutyricum*, reste maître du terrain.

Que ce résultat est tout simplement un effet de la concurrence entre les deux organismes, on en trouve la preuve dans le fait, qu'en culture pure et avec les deux sucres qui viennent d'être nommés et un sel ammoniacal comme source d'azote *G. urocephalum* croît parfaitement et produit une forte fermentation. Une culture pure sur une gélatine à extrait de moût dilué a du reste appris que, tout comme *G. pectinovorum*, *G. urocephalum* liquéfie la gélatine beaucoup plus fortement que le ferment butyrique; il sécrète donc plus de trypsine.

Voici donc la raison pour laquelle, dans l'expérience de circulation, ces trois bactéries s'accumulent dans le lin d'une façon aussi inégale, et en même temps pourquoi *G. urocephalum* tient le milieu entre la bactérie de la pectose et le ferment butyrique:

Le lavage enlève les combinaisons azotées solubles et les microbes n'ont plus à leur disposition que l'albumine végétale insoluble. Cela assure le triomphe de *G. pectinovorum* et de *G. urocephalum*, deux bactéries fortement peptonisantes, sur le ferment butyrique qui ne possède pas cette faculté ou ne l'a qu'à un faible degré.

Le ferment butyrique sécrète beaucoup plus de diastase que *G. pectinovorum* et *G. urocephalum*; aussi longtemps que ce ferment est présent, il est donc une source certaine de sucre, puisque la fécule ne fait jamais complètement défaut.

Dès que le ferment butyrique a disparu, les hydrates de carbone solubles sont rapidement éliminés par le lavage et la fermentation, et il ne reste plus alors que la pectose insoluble, ce qui fait que *G. pectinovorum*, qui sécrète beaucoup de pectosinase, l'emporte finalement aussi sur *G. urocephalum* qui en produit peu ou n'en produit pas.

Les microcoques lactiques ne produisent pas d'enzyme capable d'attaquer l'albumine, la pectose ou les hydrates de carbone. Du moment qu'ils n'ont à leur disposition que de l'albumine insoluble et des hydrates de carbone insolubles, ils sont incapables de se multiplier et sont enlevés par le courant d'eau.

Explication de la planche.

Fig. 1 (600).

Goutte d'eau, exprimée d'une tige de lin soumise au rouissage à „circulation d'eau", colorée à l'iode. Elle fait voir l'accumulation naturelle de *G. pectinovorum*, très abondant, et de *G. urocephalum*, moins abondant. Çà et là des „formes à oxygène", non colorables par l'iode.

Fig. 2 (900).

Granulobacter pectinovorum en culture pure sur de l'agar à extrait de moût dilué. La granulose est colorée en bleu par l'iode. On voit entre les bactéries beaucoup de détritus formés par bactériolyse.

Fig. 3 (15).

Colonies de *G. pectinovorum* sur le même terrain de culture, présentant le „phénomène du moiré".

Fig. 4 (900).

Granulobacter urocephalum en culture pure sur de l'agar à extrait de moût dilué. Pas de détritus entre les bactéries.

DÉTERMINATION DE L'ÉQUIVALENT ÉLECTROCHIMIQUE DE L'ARGENT

PAR

G. VAN DIJK.

RECHERCHES FAITES
AU LABORATOIRE DE PHYSIQUE DE L'UNIVERSITÉ DE GRONINGUE.
Directeur: le Prof. H. HAGA.

Dans les pages suivantes je donne un rapport sur un travail que j'ai entrepris, avec le concours de M. J. KUNST, dans le but de déterminer l'équivalent électrochimique de l'argent. Une communication préliminaire en a été faite à l'Académie Royale des Sciences d'Amsterdam, dans la séance du 19 décembre 1903 [1]). Depuis, j'ai entrepris des recherches spéciales pour examiner l'influence d'un changement dans la forme et dans le maniement du voltamètre sur la valeur de cet équivalent.

Les déterminations les plus connues de l'équivalent électrochimique de l'argent ont fourni les valeurs suivantes:

MASCART [2])	0,011156	(1884)
F. et W. KOHLRAUSCH [3])	0,011183	(1884)
Lord RAYLEIGH et Mrs. SIDGWICK [4])	0,011179	(1884)
PELLAT et POTIER [5])	0,011192	(1890)
KAHLE [6])	0,011183	(1898)
PATTERSON et GUTHE [7])	0,011192	(1898)
PELLAT et LEDUC [8])	0,011195	(1903)

[1]) Voir aussi *Drude's Ann.*, 14, 569, 1904.

[2]) MASCART. *Journ. d. Phys.*, (2), 3, 283, 1884.

[3]) F. et W. KOHLRAUSCH. *Sitzungsber. d. Phys. Med. Ges. zu Würzburg*, janv. 1884; *Wied. Ann.*, 27, 1, 1886.

[4]) Lord RAILEYGH et Mrs. SIDGWICK,, *Phil. Trans*, 2, 411, 1884.

[5]) PELLAT et POTIER. *Journ. d. Phys.* (2), 9, 381, 1890.

[6]) KAHLE. *Zeitschr. f. Instrk.*, 18, 229 et 267, 1898; *Wied. Ann.* 67, 1, 1899.

[7]) PATTERSON et GUTHE. *The Phys. Review*, 7, 257, 1898.

[8]) PELLAT et LEDUC. *Compt. Rend.* 136, 1649, 1903.

Les différences entre ces nombres doivent être attribuées d'une part à la méthode de détermination de l'intensité de courant, d'autre part à la forme donnée au voltamètre et à son maniement.

Dans la plupart des recherches on s'est servi, pour déterminer l'intensité du courant, d'un électrodynamomètre sous l'une ou l'autre forme, soit directement, soit indirectement par l'intermédiaire d'un élément étalon (élément de CLARK). MM. F. et W. KOHLRAUSCH ont fait usage d'une boussole des tangentes.

Pour le voltamètre les circonstances différaient au point de vue de la composition et de la concentration de l'électrolyte, de la forme et des dimensions de l'anode, de la forme, des dimensions et de la composition de la cathode, de la quantité d'argent déposée, du lavage et de la dessiccation de cet argent.

Dans le Reichsgesetzblatt du 6 mai 1901, p. 127 [1]), on trouve, parmi les règlements pour l'exécution de la loi relative aux unités électriques, sous § 5 *a*, les „Bedingungen unter denen bei der Darstellung des Ampère die Abscheidung des Silbers stattzufinden hat." — Eu égard aux écarts assez considérables qui existent entre les diverses valeurs, données pour l'équivalent électrochimique de l'argent, il ne semblait donc pas superflu d'entreprendre de nouvelles expériences pour déterminer la valeur de cet équivalent, en tenant compte des conditions prescrites par cette loi.

Comme instrument pour mesurer l'intensité du courant nous avons choisi la boussole des tangentes. La précision avec laquelle on peut en déterminer le facteur de réduction, et aussi celle avec laquelle on peut trouver la composante horizontale de l'intensité du magnétisme terrestre, avec ses variations dans le temps et dans l'espace, font de cette méthode une des meilleures à appliquer dans un laboratoire dont la construction est exempte de fer, paisiblement situé et où l'on n'est pas troublé par des courants vagabonds. L'intensité horizontale du magnétisme terrestre a été déterminée à l'aide de la méthode du magnétomètre absolu bifilaire de M. F. KOHLRAUSCH [2]). Pour mesurer l'intensité du courant nous avons fait usage de deux boussoles différentes.

Le magnétomètre absolu bifilaire dont nous nous sommes servis est

---

[1]) Voir aussi: *Zeitschr. f. Instrk.*, 21, 180, 1901.

[2]) Voir *Wied. Ann.*, 17, 737, 1882; 27, 1, 1886.

conforme en principe à celui de M. F. Kohlrausch [1]). Il est porté à sa partie supérieure par un haut trépied en bois. La poutrelle transversale supérieure est en laiton, longue d'environ 12,4 cm. et terminée par des faces planes verticales. Les fils de suspension en laiton, de 0,06 mm. de diamètre, sont pressés contre ces faces terminales par des plaques et des vis de pression. A leur extrémité inférieure les fils portent une poutrelle en aluminium, longue de 12,4 cm. environ, également à faces terminales verticales, contre lesquelles ils sont pressés de la même façon. En son milieu cette deuxième poutrelle est munie d'une tige, portant un miroir et à laquelle est fixé l'étrier porte-aimant. Ce dernier est à son tour muni, à sa face inférieure, d'une tige portant une plaque de mica, qui plonge dans de la glycérine diluée pour l'amortissement. Les deux tiges et l'étrier porte-aimant sont en aluminium. Comme le liquide servant à l'amortissement attaque l'aluminium, la tige qui plonge dans le liquide a été recouverte de gomme laque.

Pour permettre de constater que les deux fils de suspension sont tendus avec la même force, la poutrelle transversale inférieure porte encore un petit couteau où un trait est marqué précisément à égale distance des points de suspension des fils. Si la tension des deux fils est la même, l'inclinaison du système bifilaire ne doit pas changer quand on soulève ce système en soutenant le couteau à l'endroit du trait. Or, on reconnaît tout changement dans l'inclinaison au moyen du miroir fixé à la tige. Nous avons constaté que, quand les deux poutrelles transversales étaient horizontales, les deux fils avaient sensiblement la même tension.

Pour déterminer la direction du méridien magnétique, nous avons tourné le magnétomètre bifilaire de telle façon qu'il ne changeait pas de position quand on y plaçait l'aimant et qu'on retournait ce dernier sur lui-même; l'invariabilité de position se constatait en visant le miroir à l'aide d'une lunette munie d'une échelle. Comme la lecture n'était pas modifiée par ce retournement de l'aimant — un cylindre creux de 16,06 cm. de longueur et de 1,6 cm. de diamètre — dans son support, la direction de l'axe de figure de l'aimant pouvait être admise comme celle du méridien magnétique. Le magnétomètre fut ensuite écarté de 90° de cette première position, de manière à être placé perpendiculairement au plan du méridien magnétique. A 90 cm. au nord et au sud de l'appareil, les deux boussoles des tangentes étaient établies sur des

---

[1]) *Wied. Ann.*, 17, 765, Pl. V; 27, 43.

colonnes en pierre de taille, fixées au même pilier au moyen de plâtre.

Dans *Wied. Ann.*, 27, pp. 27 et 28, 1886, on trouve la description d'un magnétomètre, appelé „Elfenbeinmagnetometer" (magnétomètre à ivoire). Les oscillations de l'aiguille y sont amorties par le fait que l'aiguille et le miroir se meuvent dans un petit espace cylindrique, dont les faces latérales, parallèles au plan du miroir, ne sont distantes l'une de l'autre que de quelques millimètres. — Dans des déterminations préliminaires nous avons fait usage de pareils magnétomètres. Le miroir y est porté par une croix à la face postérieure de laquelle est rivée l'aiguille aimantée; les parois antérieure et postérieure sont en verre. Nous avons toutefois reconnu que ces instruments peuvent présenter une notable influence locale. Quand les parois de verre étaient déplacées vers l'extérieur, — ce qui diminuait l'amortissement par l'air au point de le rendre pratiquement insuffisant —, nous constations que la position de l'aiguille n'était presque pas modifiée par une rotation du magnétomètre autour d'elle. Il s'ensuit que l'influence locale exercée par l'instrument doit être attribuée en grande partie aux parois de verre. Dans des recherches spéciales pour examiner cette influence, nous avons remplacé la paroi postérieure par des plaques de diverses substances, comme du mica, du gypse, du bois de noyer, de l'acajou, du papier, ou diverses sortes de verre; — il eût été difficile de remplacer la paroi antérieure —; nous avons observé ainsi que l'influence locale variait considérablement avec la matière de cette paroi, et était étroitement liée aux propriétés para- ou diamagnétiques de cette matière, propriétés que nous avons examinées dans le champ d'un puissant électro-aimant de Faraday. Indépendamment de l'influence de la paroi de devant, la rotation de l'aiguille par rapport à celle du magnétomètre était positive (c. à d. dans le même sens) quand la paroi postérieure était diamagnétique, négative quand elle était magnétique; cette rotation était d'ailleurs d'autant plus forte que la paroi en question se rapprochait davantage d'une position équatoriale ou axiale dans le champ magnétique.

Afin de réduire à un minimum l'influence de l'instrument, il était donc nécessaire de choisir pour la paroi postérieure une substance telle que son caractère magnétique fût opposé à celui de la fenêtre antérieure. Or les fenêtres de l'instrument étaient des plaques de verre de Steinheil à faces parallèles, épaisses de 2 mm., et diamagnétiques. Pour compenser l'effet de la plaque de devant nous avons maintenant remplacé celle d'arrière par diverses plaques en verre magnétique, et nous sommes

parvenus à obtenir de cette manière une combinaison avec laquelle l'influence instrumentale du magnétomètre était très faible. Il est vrai qu'en déterminant l'influence résiduelle nous avons trouvé quelques écarts dans diverses circonstances, mais nous avons cru pouvoir les attribuer principalement à des erreurs d'observation.

A l'aide de ces magnétomètres nous avons effectué une série de déterminations, dont le résultat était que les valeurs trouvées pour l'équivalent électrochimique de l'argent, déterminées au moyen de l'une et de l'autre boussole des tangentes, différaient assez considérablement. Et une nouvelle série de mesures, faites à la fin des déterminations, pour examiner encore une fois l'influence locale des magnétomètres, donna bien des valeurs qui concordaient suffisamment entre elles, mais qui s'écartaient de quelques dix-millièmes des valeurs trouvées d'abord.

Pour trouver l'explication de l'écart entre les deux boussoles, nous avons déterminé expérimentalement, pour l'une d'elles, la correction — assez considérable — exigée par la façon dont le courant est introduit (voir p. 472). La valeur ainsi obtenue concordait presque parfaitement avec celle que nous avions déduite, par le calcul, des dimensions de l'appareil; l'écart entre les deux boussoles ne pouvait donc pas provenir de là et nous étions bien obligés d'en chercher la raison dans les magnétomètres.

Afin d'examiner de quelle façon l'influence instrumentale des magnétomètres dépendait de la position occupée par l'aiguille par rapport aux parois de verre, nous avons conduit un même courant par les deux boussoles. Nous avons placé les magnétomètres de telle manière que l'aiguille et le miroir étaient suspendus, aussi exactement que possible, au centre de l'espace où ils oscillaient. Soient i_1 l'intensité de courant déduite de l'écart de l'aiguille et du facteur de réduction de l'une des boussoles, i_2 la valeur déduite de l'autre. Si la position des deux aiguilles, — donc aussi l'influence locale des deux magnétomètres —, est la même que lors de la détermination de l'influence instrumentale, le rapport des deux grandeurs i_1 et i_2 doit être égal à l'unité. Nous avons trouvé toutefois que ce rapport n'était pas 1, mais en moyenne 1,0004. En agissant ensuite sur une des vis calantes nous avons déplacé quelque peu les aiguilles et les miroirs des magnétomètres, dans l'un d'eux en avant, dans l'autre en arrière. Le rapport était maintenant 1,0007, — évidemment une conséquence d'un changement dans l'influence instrumentale. Nous avons tenu compte à ce propos de la variation de la distance

à l'échelle, qui résultait du déplacement. Enfin, en déplacant la première aiguille un peu en arrière et la seconde un peu en avant, de manière à les faire passer toutes deux de l'autre côté du centre, le rapport devenait 1,0000.

Si l'on met le sens des variations de l'influence instrumentale, qui résulte de ces nombres, en rapport avec le caractère para- ou diamagnétique des parois de verre, on trouve que c'est l'action inductrice de l'aiguille sur ces fenêtres qui est la cause principale de l'influence locale. La grandeur de cette action dépend, outre de l'intensité d'aimantation de l'aiguille (les aiguilles dont nous nous sommes servis étaient très faibles; moment magnétique: 4 environ; longueur: 13 mm.), à un haut degré de la distance de l'aiguille aux fenêtres. Dans des expériences de longue durée on n'est pas assuré d'une situation invariable de l'aiguille par rapport aux parois, ce qui rend, dans ce cas, cette forme de magnétomètre peu convenable pour des mesures précises. Voilà pourquoi nous avons modifié l'instrument en ce sens que nous avons écarté suffisamment l'aiguille des parties solides de l'appareil; mais dans ces conditions l'amortissement devait être obtenu d'autre manière.

Comme espace renfermant l'aiguille et le miroir nous avons pris un cylindre de bois, vertical, bien travaillé au tour, à parois peu épaisses, de 4 cm. de diamètre intérieur (Pl. II). Du côté de l'avant une ouverture y était pratiquée, garnie d'un rebord où s'adaptait exactement la fenêtre de verre. A la croix du miroir, portant l'aiguille, était suspendue une plaque de mica, pouvant se mouvoir dans une fente de quelques mm. de largeur, taillée dans le support de l'instrument. Nous avons obtenu de cette façon un fort amortissement par l'air. Le magnétomètre était construit avec grand soin. Avant de les mettre en place, les diverses parties en avaient été examinées au point de vue de leurs propriétés magnétiques, en les plaçant dans le champ d'un électro-aimant de Faraday. Le bois dont le magnétomètre était fait était diamagnétique. Dans le cas où certaines parties prenaient une position axiale, cela devait être attribué en général à des traces de fer introduites par le travail. Dans un travail à la lime cela est presque inévitable. Les pièces reconnues magnétiques étaient rejetées ou traitées au papier à l'émeri jusqu'à ce qu'elles avaient perdu cette propriété. En examinant l'influence locale d'un magnétomètre, où nous n'avions pas prêté une attention spéciale à ces circonstances, nous avons pu constater combien ces précautions étaient indispensables; ce magnétomètre présentait des irrégularités de toute espèce, dont nous

avons enfin trouvé la cause dans la présence de particules de fer dans une de ses parties.

En faisant l'étude de l'influence locale des magnétomètres nouvellement construits, nous avons pu conclure que cette influence pouvait être considérée comme nulle. Nous avons reconnu d'ailleurs que pour les autres parties des boussoles des tangentes l'influence locale était également nulle.

Ainsi que je viens de le dire, les boussoles des tangentes étaient placées à 90 cm. au nord et au sud du magnétomètre bifilaire. Les distances étaient mesurées à l'aide d'une échelle de verre graduée, longue de $2^1/_2$ m. Cette échelle horizontale était fixée au trépied en bois, tout en ayant le degré de mobilité nécessaire. Elle était placée parallèment au méridien magnétique, à 13 mm. environ en arrière des fils de cocon des magnétomètres. La distance des fils de cocon a été mesurée à l'aide de deux lunettes, établies à 180 cm. l'une de l'autre et à 5 m. environ de l'échelle. Vus de ces lunettes, les fils de cocon se projetaient sur l'échelle de verre, qui était éclairée par derrière. Les parois de verre ne semblaient pas avoir d'influence sur l'allure des rayons lumineux. Pour nous en assurer, nous avons placé le magnétomètre de telle manière que, vu à travers la lunette, le fil de cocon coïncidait exactement avec un des traits de l'échelle. Dans l'oculaire de la lunette se trouvait un micromètre, placé de façon qu'une de ses divisions recouvrait précisément le fil de cocon et le trait dont il vient d'être question. En enlevant le magnétomètre nous constations que les traits coïncidaient encore exactement.

Les lunettes avec leurs échelles étaient établies à plus de 3 m. en avant des miroirs du magnétomètre bifilaire et des boussoles. Le grossissement des lunettes était environ 55; les échelles étaient en verre opale de Hartmann et Braun.

Afin de suivre les variations dans la déclinaison pendant la détermination de l'intensité horizontale du magnétisme terrestre, un troisième magnétomètre était disposé dans un plan mené par le magnétomètre bifilaire, à peu près perpendiculairement au plan du méridien magnétique. La distance à l'échelle était la même que pour les autres magnétomètres; le changement de lecture, qui était la conséquence d'un renversement (bout pour bout) de l'aimant bifilaire, a été calculé au moyen de la distance et du moment magnétique. Il s'accordait avec la valeur calculée au moyen du changement de lecture, observé quand l'aimant était placé à une distance égale à $^1/_2$ ou $^1/_3$ de la distance

primitive, puis renversé. Cette distance primitive était d'environ 11 m.; le miroir de ce magnétomètre était tourné du côté des autres.

Pour déterminer, pendant les observations, les variations temporaires de la composante horizontale de l'intensité du magnétisme terrestre, nous avons fait usage du localvariomètre de KOHLRAUSCH, installé dans ce but dans un local sous-terrain où la température restait sensiblement constante.

DÉTERMINATION DE LA COMPOSANTE HORIZONTALE DE L'INTENSITÉ DU MAGNÉTISME TERRESTRE.

Pour la théorie de la suspension bifilaire je renvoie au mémoire de M. F. KOHLRAUSCH, *Wied. Ann.*, 17, 737, 1882.

Soient, du magnétomètre bifilaire,

e_1 la distance des fils de suspension au niveau de la poutrelle supérieure,

e_2 „ „ „ „ inférieure,

L la longueur moyenne des fils,

l „ réduite,

m la masse des corps suspendus aux fils augmentée du demi-poids de ces derniers,

E le module d'élasticité,

ρ le rayon du fil de suspension,

g l'accélération due à la pesanteur,

α l'angle horizontal dont s'écarte de sa position d'équilibre la ligne qui joint les deux points de suspension. Par la suspension bifilaire le système est soumis à un couple, dont le moment est

$$mg\frac{e_1 e_2}{4l}\sin\alpha + \frac{2\pi\rho^4 Eg}{l}\sin\alpha = D\sin\alpha$$

où

$$l = L - \rho^2\sqrt{\frac{2\pi E}{m}}.$$

Supposons maintenant que le magnétomètre bifilaire, placé est-ouest, soit écarté de sa position d'équilibre sous l'influence d'un aimant. Soient

M le moment magnétique,

H la composante horizontale de l'intensité du magnétisme terrestre, à l'endroit où l'aimant est suspendu dans l'instrument,

m_s et m_n les moments magnétiques des aiguilles des magnétomètres, placés à des distances

a_s et a_n au sud et au nord de l'aimant,

k_s et k_n les rapports de ces moments à l'intensité horizontale, c. à d. $k_s = \frac{m_s}{H}$ et $k_n = \frac{m_n}{H}$. Le magnétisme terrestre et les aiguilles agissent sur le magnétomètre bifilaire par un couple dont le moment est

$$-MH\cos\alpha - 2\frac{Mm_n}{a_n^3}\cos\alpha - 2\frac{Mm_s}{a_s^3}\cos\alpha.$$

L'équation d'équilibre est donc:

$$D\sin\alpha - MH\cos\alpha - 2\frac{Mm_n}{a_n^3}\cos\alpha - 2\frac{Mm_s}{a_s^3}\cos\alpha = 0,$$

ou bien

$$MH = \frac{D\,tg\,\alpha}{1 + 2\frac{k_n}{a_n^3} + 2\frac{k_s}{a_s^3}}. \qquad (1)$$

L'aimant bifilaire fait sortir les aiguilles des magnétomètres du plan du méridien magnétique. Soient

σ_s et σ_n les distances polaires des aiguilles placées respectivement au sud et au nord,

Φ_s et Φ_n les angles de déviation,

d la distance des pôles de l'aimant.

M. Chwolson [1]) a calculé l'action mutuelle de deux aimants, dont les axes sont situés dans un même plan, mais qui, pour le reste, sont placés de manière quelconque.

Quand il s'agit de la déviation de l'aiguille du magnétomètre sous l'influence de l'aimant bifilaire, le couple que l'aimant exerce sur l'aiguille (notamment celle placée au sud) est exprimé par:

$$-\frac{Mm_s}{a_s^3}\cos\alpha\cos\Phi_s\left(1 - \frac{3}{8}\frac{d^2}{a_s^2} + \frac{15}{8}\frac{d^2}{a_s^2}\sin^2\alpha + \frac{3}{2}\frac{\sigma_s^2}{a_s^2} - \frac{45}{8}\frac{\sigma_s^2}{a_s^2}\sin^2\Phi_s + \right.$$
$$\left. + \frac{15}{128}\frac{d^4}{a_s^4} - \frac{105}{64}\frac{d^4}{a_s^4}\sin^2\alpha + \frac{315}{128}\frac{d^4}{a_s^4}\sin^4\alpha\right)$$

[1]) O. Chwolson. *Mém. Acad. Imp. d. St. Pétersbourg*, (7), 31, 1883.

$$+2\frac{Mm_s}{a_s^3}\sin\alpha\sin\Phi_s\Big(1-\frac{3}{4}\frac{d^2}{a_s^2}+\frac{5}{4}\frac{d^2}{a_s^2}\sin^2\alpha+3\frac{\sigma_s^2}{a_s^2}-\frac{15}{4}\frac{\sigma_s^2}{a_s^2}\sin^2\Phi_s+$$
$$+\frac{45}{128}\frac{d^4}{a_s^4}-\frac{105}{64}\frac{d^4}{a_s^4}\sin^2\alpha+\frac{189}{128}\frac{d^4}{a_s^4}\sin^4\alpha\Big).$$

Or, dans nos déterminations, les diverses grandeurs qui entrent dans cette formule avaient à peu près les valeurs suivantes:

$$a_s = 90 \text{ cm.},\quad d = 13{,}4 \text{ cm.},\quad \sigma_s = 1{,}1 \text{ cm.},\quad \sin\alpha = 0{,}024,$$
$$\sin\Phi_s = 0{,}026.$$

Si l'on considère le rapport $\frac{d}{a_s}$ comme un infiniment petit du 1er ordre, $\frac{\sigma_s}{a_s}$ du 2d ordre, $\sin\alpha$ et $\sin\Phi_s$ du 1er, et qu'on néglige entre parenthèses tout ce qui est d'ordre supérieur au 4e, l'expression devient :

$$-\frac{Mm_s}{a_s^3}\cos\alpha\cos\Phi_s\Big(1-\frac{3}{8}\frac{d^2}{a_s^2}+\frac{15}{8}\frac{d^2}{a_s^2}\sin^2\alpha+\frac{15}{128}\frac{d^4}{a_s^4}+\frac{3}{2}\frac{\sigma_s^2}{a_s^2}\Big)$$
$$+2\frac{Mm_s}{a_s^3}\sin\alpha\sin\Phi_s\Big(1-\frac{3}{4}\frac{d^2}{a_s^2}+\frac{5}{4}\frac{d^2}{a_s^2}\sin^2\alpha+\frac{45}{128}\frac{d^4}{a_s^4}+3\frac{\sigma_s^2}{a_s^2}\Big).$$

Si l'on pose:

$$1-\frac{3}{8}\frac{d^2}{a_s^2}+\frac{15}{8}\frac{d^2}{a_s^2}\sin^2\alpha+\frac{15}{128}\frac{d^4}{a_s^4}+\frac{3}{2}\frac{\sigma_s^2}{a_s^2}=P_s,$$

et

$$1-\frac{3}{4}\frac{d^2}{a_s^2}+\frac{5}{4}\frac{d^2}{a_s^2}\sin^2\alpha+\frac{45}{128}\frac{d^4}{a_s^4}+3\frac{\sigma_s^2}{a_s^2}=Q_s,$$

l'expression prend la forme:

$$-\frac{Mm_s}{a_s^3}P_s\cos\alpha\cos\Phi_s+2\frac{Mm_s}{a_s^3}Q_s\sin\alpha\sin\Phi_s\ ^{1)}.$$

---

[1]) Pour calculer l'action de l'aimant sur l'aiguille, M. F. Kohlrausch (ll. cc.) décompose l'aimant en deux composantes $M\cos\alpha$ et $M\sin\alpha$, agissant l'un dans la seconde, l'autre dans la première position principale; il donne pour le couple résultant l'expression:

$$-m_s M\frac{1}{a_s^3}\Big(1-\frac{3}{8}\frac{d^2}{a_s^2}+\frac{15}{128}\frac{d^4}{a_s^4}\Big)(\cos\alpha\cos\Phi_s-2\sin\alpha\sin\Phi_s).$$

A un point de vue théorique cette décomposition n'est pas permise, mais on peut bien décomposer l'aimant en quatre autres suivant les côtés d'un rec-

Soient en outre:

H_s et H_n l'intensité horizontale du magnétisme terrestre à l'endroit où est placée l'aiguille située au sud, resp. au nord de l'aimant,

θ_s et θ_n les coefficients de torsion des aiguilles sud et nord. L'aiguille sud est soumise aux couples suivants:

de la part du magnétisme terrestre:	$H_s m_s \sin \Phi_s$,
par la torsion du fil de suspension	$H_s \theta_s m_s \sin \Phi_s$,
par l'aiguille nord	$2 \frac{m_s m_n}{(a_s + a_n)^3} \sin \Phi_s$.

L'équation d'équilibre pour l'aiguille sud est:

$$-\frac{M m_s}{a_s^3} P_s \cos\alpha \cos\Phi_s + 2\frac{M m_s}{a_s^3} Q_s \sin\alpha \sin\Phi_s + H_s m_s \sin\Phi_s +$$
$$+ H_s m_s \theta_s \sin\Phi_s + 2\frac{m_s m_n}{(a_s + a_n)^3} \sin\Phi_s = 0.$$

Il s'ensuit

$$\frac{H_s}{M} = \frac{P_s \cos\alpha - 2 Q_s \sin\alpha \, tg\,\Phi_s}{a_s^3 \left(1 + \theta_s + 2\frac{k_n}{(a_s + a_n)^3}\right) tg\,\Phi_s}. \qquad (2)$$

Soient f_s et f_n les valeurs du rapport de l'intensité horizontale du magnétisme terrestre, à l'endroit où est placée l'aiguille sud, resp. nord, et de cette intensité au point où est situé l'aimant, de sorte que

$$H_s = f_s H. \qquad (3)$$

---

tangle, dont l'aimant est une diagonale et dont les moments sont $\frac{1}{2} M \cos\alpha$ et $\frac{1}{2} M \sin\alpha$ (voir Dr. C. H. Wind, Dissertation, Groningue, 1894). Si les deux paires d'aimants sont réduites chacune à un seul, par un déplacement parallèle des aimants individuels au centre du rectangle, la figure se réduit à l'aimant „décomposé en deux composantes". Cela revient à poser $d \sin\alpha = 0$ dans l'expression de P_s et $d \cos\alpha = 0$ dans l'expression de Q_s; l'expression de P_s devient ainsi $1 - \frac{3}{8}\frac{d^2}{a_s^2} + \ldots$, et celle de Q_s, pour laquelle on peut écrire $1 + \frac{1}{2}\frac{d^2}{a_s^2} - \frac{5}{4}\frac{d^2}{a_s^2}\cos^2\alpha + \ldots$, devient $1 + \frac{1}{2}\frac{d^2}{a_s^2} + \ldots\ldots$, c. à d. la forme ordinaire du terme de correction pour des écarts de la deuxième et de la première position principale.

Les équations (1), (2) et (3) donnent:

$$H^2 = \frac{(P_s \cos\alpha - 2\, Q_s \sin\alpha\, tg\, \Phi_s)\, D\, tg\, \alpha}{f_s\left(1 + \theta_s + 2\,\frac{k_n}{(a_s + a_n)^3}\right) a_s^3\, tg\, \Phi_s \left(1 + 2\,\frac{k_n}{a_n^3} + 2\,\frac{k_s}{a_s^3}\right)}$$

ou bien

$$H = \sqrt{\frac{P_s \cos\alpha - 2\, Q_s \sin\alpha\, tg\, \Phi_s}{f_s\left(1 + \theta_s + 2\,\frac{k_n}{a_n^3} + 2\,\frac{k_s}{a_s^3} + 2\,\frac{k_n}{(a_s + a_n)^3}\right)}} \times \sqrt{\frac{D\, tg\, \alpha}{a_s^3\, tg\, \Phi_s}}.$$

Dans cette expression le premier facteur garde la même valeur dans toutes les déterminations; quant au second il varie d'une détermination à une autre. Représentant pour abréger le premier facteur par C_s, le second par V_s, il vient

$$H = C_s\, V_s.$$

H est la valeur de l'intensité horizontale du magnétisme terrestre, à l'endroit où est situé l'aimant, déduite de l'écart du magnétomètre bifilaire et de l'écart du magnétomètre placé au sud de celui-ci.

On peut écrire des équations analogues pour les combinaisons du magnétomètre bifilaire avec le magnétomètre nord:

$$\frac{H_n}{M} = \frac{P_n \cos\alpha - 2\, Q_n \sin\alpha\, tg\, \Phi_n}{a_n^3\left(1 + \theta_n + 2\,\frac{k_s}{(a_s + a_n)^3}\right) tg\, \Phi_n} \tag{4}$$

$$H_n = f_n H \tag{5}$$

et de (1), (4) et (5) on déduit:

$$H = \sqrt{\frac{P_n \cos\alpha - 2\, Q_n \sin\alpha\, tg\, \Phi_n}{f_n\left(1 + \theta_n + 2\,\frac{k_s}{a_s^3} + 2\,\frac{k_n}{a_n^3} + 2\,\frac{k_s}{(a_s + a_n)^3}\right)}} \times \sqrt{\frac{D\, tg\, \alpha}{a_n^3\, tg\, \Phi_n}}$$

ou bien

$$H = C_n\, V_n.$$

Dans ces expressions:

$$P_n = 1 - \frac{3}{8}\,\frac{d^2}{a_n^2} + \frac{15}{8}\,\frac{d^2}{a_n^2} \sin^2\alpha + \frac{15}{128}\,\frac{d^4}{a_n^4} + \frac{3}{2}\,\frac{\sigma_n^2}{a_n^2},$$

$$Q_n = 1 - \frac{3}{4}\,\frac{d^2}{a_n^2} + \frac{5}{4}\,\frac{d^2}{a_n^2} \sin^2\alpha + \frac{45}{128}\,\frac{d^4}{a_n^4} + 3\,\frac{\sigma_n^2}{a_n^2}.$$

La valeur de H fournie par $H = C_n V_n$ est celle de l'intensité horizontale à l'endroit de l'aimant, déduite de l'écart du magnétomètre bifilaire et de celui du magnétomètre nord. La moyenne entre les deux valeurs ainsi trouvées pour H, c. à d. $H = \frac{1}{2}(C_s V_s + C_n V_n)$, donne la valeur exacte de l'intensité horizontale à l'endroit où est placé l'aimant. a_s et a_n sont les distances des milieux des aiguilles à l'axe de l'aimant; comme il n'est pas possible de trouver la valeur exacte de ces distances individuelles, — mais bien celle de leur somme $a_s + a_n$ —, les valeurs de $C_s V_s$ et $C_n V_n$ seront quelque peu différentes; mais un petit écart entre les valeurs admises pour a_s et a_n et les valeurs réelles, — pourvu que la somme ne change pas —, n'a pas d'influence sensible sur la moyenne de $C_s V_s$ et $C_n V_n$.

Mesure et calcul des diverses grandeurs.

Les diverses pièces du magnétomètre bifilaire qui ont été suspendues aux fils ont été pesées séparément et dans leur ensemble. Dans ces pesées l'aimant était suffisamment éloigné des parties métalliques de la balance, pour que le fer fût sans influence sensible sur le résultat.

Avant les déterminations nous avons trouvé:

Poids de l'aimant:	109,596 gr.
„ de la poutrelle transversale, la tige, l'étrier porte-aimant et le cadre du miroir:	51,0961
„ du miroir:	0,5584
total	161,251 gr.

Après les déterminations nous avons pesé ces pièces dans leur ensemble, et nous avons retrouvé le poids de 161,251 gr.

Pour la plaque en mica avec sa tige, pesée dans le liquide où elle était plongée aussi profondément qu'il était nécessaire, nous avons trouvé

avant les déterminations:	1,444 gr.
après „	1,457 gr.

Nous ne savons pas encore à quoi nous devons attribuer cette

augmentation de poids, à une variation dans la densité du liquide amortisseur ou à une oxydation de la tige; nous avons pris comme poids: 1,450 gr. Le demi-poids des fils de suspension était 0,059 gr. Cela fait un total de: 161,251 + 1,450 + 0,059 = 162,760 gr. Ce poids doit encore être diminué de 0,025 gr. (correction pour la poussée dans l'air); nous trouvons donc pour poids du système bifilaire dans l'air:

$$m = 162{,}735 \text{ gr.}$$

L'écart que nous venons de trouver entre les deux déterminations du poids de la plaque de mica avec sa tige laisse quelque incertitude sur la valeur de m. Mais l'erreur, qui est tout au plus de 7 mgr., n'a sur le résultat final qu'une influence inférieure à $\frac{1}{46000}$.

Pour effectuer les pesées, nous nous sommes servis de poids auxquels étaient apportées les corrections requises; comme poids normal nous avons fait usage d'un kilogramme étalon, dont le poids était exactement connu. A l'aide de la formule:

$$g = 980{,}6\,(1 - 0{,}0026 \cos 2\,\phi - 0{,}0000002\,h),$$

où

h, l'altitude au-dessus du niveau de la mer, $= 0$

et

ϕ, la latitude de Groningue, $= 53^\circ\ 13'$,

nous obtenons $g = 981{,}3$ cm.

Pour mesurer la distance des points de suspension des fils sur les deux poutrelles, nous avons fixé à chacune de ces dernières, à leurs extrémités, deux petites règles graduées, divisées en demi-millimètres. Les fils ont été attachés le plus près possible et en avant des divisions; un microscope à oculaire micromètre servait à déterminer la position des fils par rapport aux traits de division les plus rapprochés. 1 mm. des règles correspondait à 23 divisions du micromètre. La distance de deux traits sur chacune des deux règles a été mesurée sous le comparateur, par comparaison avec une mesure étalon.

Pour la poutrelle supérieure nous avons obtenu pour cette distance:

12,2239 cm. à 16°,7.

Cette distance devait être augmentée de:

$0,857 + 0,960 = 1,817$ mm., d'après des mesures faites avant les déterminations,

ou de

$0,855 + 0,966 = 1,821$ mm. d'après des mesures faites après;
moyenne $= 1,819$ mm.

Ces nombres font connaître la distance du fil de suspension au trait de division correspondant; ils sont la moyenne de quelques valeurs bien concordantes.

A partir du point où ils quittent la poutrelle, les fils étaient parfaitement droits.

A l'extrémité supérieure, la distance des fils de suspension est donc:

$$e_1 = 12,2239 + 0,1819 = 12,4058 \text{ cm. à } 16°,7,$$

soit, à $t°$,

$$12,4058\,[1 + 0,000019\,(t - 16,7)].$$

La distance des fils de suspension à leur extrémité inférieure a été déterminée exactement de la même manière. Comme distance des traits de division des deux règles, auxquels était rapportée la distance des fils de suspension, nous avons trouvé:

$$12,5258 \text{ cm. à } 16°,5.$$

Cette distance devait être diminuée de

$0,581 + 0,659 = 1,240$ mm. d'après des mesures avant les déterminations,

ou de $0,583 + 0,659 = 1,242$ mm. d'après des mesures après;
moyenne $= 1,241$ mm.

Ici aussi les fils quittaient la poutrelle en ligne exactement droite.

La distance des fils de suspension devient ainsi:

$$e_2 = 12,4017 \text{ cm. à } 16°5,$$

ou, à $t°$,

$$12,4017\,[1 + 0,000023\,(t - 16,5)].$$

La longueur des fils de suspension a été mesurée à l'aide d'une échelle de verre, comparée avec le mètre étalon sous le comparateur. Cette longueur est égale à la distance du bord inférieur de la poutrelle

transversale supérieure au bord supérieur de la poutrelle inférieure, à l'endroit où les fils sont pressés. L'échelle de verre, portant une graduation, était un peu plus longue que les fils de suspension. Elle était établie parallèlement à ces fils et glissée contre la face latérale de la poutrelle inférieure. L'extrémité supérieure de cette échelle portait une glissière, munie d'une pointe à son extrémité; cette pointe était appliquée contre la face inférieure de la poutrelle, et on lisait la position du point zéro de la glissière, tandis qu'on déterminait séparément la distance de ce point zéro à l'extrémité. La position de l'échelle par rapport à la face supérieure de la poutrelle d'en bas était observée à l'aide d'une lunette, placée à la même hauteur que cette poutrelle.

Les mesures ont été faites avant, après et pendant les déterminations de l'équivalent. Les résultats sont communiqués dans le tableau suivant, où la 1ère colonne contient la température pendant la mesure, les colonnes 2 et 3 les longueurs observées, les colonnes 4 et 5 les longueurs réduites à la même température moyenne de 18°,0. Les mesures ont été classées par ordre chronologique.

Temp.	Fil est	Fil ouest	Fil est, $t = 18°,0$	Fil ouest, $t = 18°,0$
18°,4	231,843 cm.	231,833 cm.	231,841 cm.	231,831 cm.
17°,3	231,826	231,826	231,829	231,829
20°,0	231,851	231,831	231,842	231,822
16°,0	231,828	231,823	231,837	231,832
18°,4	231,843	231,833	231,841	231,831
		Moyenne:	231,838 cm.	231,829 cm.

Moyenne longueur des deux fils: $L = 231,834$ cm.

La longueur réduite du fil, $l = L - \rho^2 \sqrt{\frac{2\pi E}{m}}$, devient

$$L - 0,003^2 \sqrt{\frac{2\pi \times 90 \times 10^7}{162,7}} = L - 0,053 \text{ cm.},$$

donc

$$l = 231{,}781 \text{ cm. pour } t = 18°,$$

et pour $t°$:

$$231{,}781\,[1 + 0{,}000019\,(t - 18)].$$

Représentons par t_s et t_i les températures des parties supérieure et inférieure du magnétomètre bifilaire, et admettons que la température des fils de suspension t_m est la moyenne de ces deux; alors:

$$mg\frac{e_1 e_2}{4\,l} = 162{,}735 \times 981{,}3 \times$$

$$\frac{12{,}4058[1+0{,}000019(t_s-16{,}7)]\times 12{,}4017[1+0{,}000023(t_i-16{,}5)]}{4 \times 231{,}781\,[1 + 0{,}000019\,(t_m - 18)]}$$

$$= 26491{,}2\,[1 + 0{,}000019\,(t_s - t_m) + 0{,}000023\,t_i].$$

En outre

$$\frac{2\pi}{5} \cdot \frac{\rho^4 E g}{l} = \frac{2\pi}{5} \times \frac{0{,}003^4 \times 90 \times 10^7 \times 981{,}3}{231{,}78} = 0{,}4,$$

de sorte que

$$\underline{D = 26492\,[1 + 0{,}000019\,(t_s - t_m) + 0{,}000023 t_i].}$$

Voici les éléments des magnétomètres unifilaires:

	Sud	Nord
Longueur de l'aiguille:	1,28 cm.	1,35 cm.
donc distance polaire $= \frac{5}{6}$ de la longueur:	$\sigma_s = 1{,}07$ cm.	$\sigma_n = 1{,}13$ cm.
Rapport entre le moment magnétique et le magnétisme terrestre:	$\frac{m_s}{H} = k_s = 20$	$\frac{m_n}{H} = k_n = 25$
Coefficient de torsion du fil:	$\theta_s = 0{,}00003$	$\theta_n = 0{,}00004.$

Comparaison des champs aux endroits de l'aimant et des aiguilles. Ainsi que je l'ai déjà fait observer, nous sommes arrivés à cette conclusion que l'influence instrumentale des magnétomètres et des autres parties des boussoles des tangentes était nulle. Le coefficient f est donc

égal au rapport des intensités des champs aux endroits où sont placés les magnétomètres et l'appareil bifilaire. Pour déterminer la valeur de f nous avons fait usage du localvariomètre de KOHLRAUSCH. Les observations ont été faites alternativement aux deux endroits à comparer; l'instrument était garanti le mieux possible contre des influences de température. Les variations temporaires du magnétisme terrestre étaient éliminées par la lecture simultanée d'un variomètre bifilaire. L'échelle de l'appareil était graduée en demi-millimètres; le facteur de réduction était 0,00016.

Soient s la différence de lecture dans les deux positions du cadre du variomètre, à l'endroit du magnétomètre sud, b la même grandeur à l'endroit du magnétomètre bifilaire. L'observation à l'un des deux endroits a été combinée avec la moyenne des observations précédente et suivante à l'autre; cette moyenne est placée entre crochets.

Le tableau suivant donne un aperçu des mesures et du résultat qu'elles ont fourni:

N°.	s	b	$b-s$	$\frac{H-H_s}{H} = 0{,}00016\,(b-s)$
1	27,20	—	—	—
2	[27,63]	29,18	1,55	0,00025
3	28,05	[29,23]	1,18	0,00019
4	[27,94]	29,27	1,33	0,00021
5	27,82	[29,39]	1,57	0,00025
6	[27,74]	29,51	1,77	0.00028
7	27,66	—	—	—
			moyenne :	0,00024

$$\text{donc } f_s = 1 - 0{,}00024 = 0{,}99976.$$

Par comparaison des endroits où sont placés le magnétomètre bifilaire et le magnétomètre nord, nous avons trouvé, n étant la différence de lecture pour les deux positions du cadre à l'endroit nord:

N°.	n	b	$b-n$	$\frac{H-H_n}{H}$
1	15,29	—	—	—
2	[15,79]	16,98	1,19	0,00019
3	16,28	[17,00]	0,72	0,00011
4	[16,36]	17,01	0,65	0,00010
5	16,43	[17,22]	0,79	0,00013
6	[16,41]	17,42	1,01	0,00016
7	16,39	—	—	—
			moyenne:	0,00014

donc $f_n = 1 - 0{,}00014 = 0{,}99986$.

Influence magnétique des boussoles des tangentes. Pour déterminer cette influence, les magnétomètres ont été établis sur des plaques de verre soutenues aux extrémités; ils étaient libres par rapport aux autres parties des boussoles des tangentes, qui pouvaient tourner autour d'eux de 30° de part et d'autre afin d'en déterminer l'influence. Dans chaque position nous déterminions la direction de l'aiguille, en même temps qu'un autre magnétomètre accusait les variations de la déclinaison.

Nous avons reconnu ainsi que, pour la boussole placée au nord, une rotation de + 30° à — 30° produisait un changement de lecture du miroir: de — 0,002 cm. (le signe — indiquant une rotation contraire à celle de la partie considérée de la boussole) dans une première série, de 0,000 cm. dans une autre; pour l'autre boussole cette différence était de 0,004 cm. La distance à l'échelle était d'environ 3 m.

Prenons comme exemple la détermination relative à la boussole sud. Dans le tableau suivant, 0 signifie que la boussole a sa position normale; + 30° et — 30° indiquent les positions après rotation de 30° dans le sens des aiguilles d'une montre ou en sens contraire; S est la lecture à l'échelle sud, N la lecture simultanée à l'échelle nord; S' la lecture sud corrigée pour la variation de déclinaison. Tout est exprimé en centimètres.

Position	S	N	S'
0	36,22	34,74	36,22
— 30°	,20⁵	,73	,21⁵
+ 30°	,23	,75	,22
— 30°	,23⁵	,76	,21⁵
0	,23⁵	,74⁵	,23
+ 30°	,22⁵	,74⁵	,22
— 30°	,23⁵	,75⁵	,22
+ 30°	,23⁵	,75⁵	,22
— 30°	,24⁵	,77	,21⁵
0	36,26	34,77	36,23

Moyenne lecture :	0	36,227 cm.
	+ 30°	36,220
	— 30°	36,216

Une valeur plus élevée de la lecture sur l'échelle signifie une rotation du miroir dans le sens des aiguilles d'une montre. Il en résulterait un changement de lecture de 0,004 cm. pour une rotation de 60°. Toutefois, les chiffres de la colonne S' sont tellement peu divergents, que les faibles écarts qu'ils présentent peuvent être attribués à des erreurs de lecture. Nous admettrons donc que la partie mobile de la boussole des tangentes n'a pas d'influence magnétique sur l'aiguille. Nous pouvons dire la même chose de l'autre boussole, pour laquelle les séries d'observations présentent exactement le même caractère.

Influence des magnétomètres. J'ai déjà décrit la construction du magnétomètre. Il a été construit de manière à obtenir une influence locale nulle. Afin d'examiner si cette condition était réalisée, nous avons suspendu la croix, avec l'aiguille et le miroir, à un fil de cocon indépendant des autres parties du magnétomètre, qui pouvaient donc tourner autour de lui. L'instrument était tourné de telle façon que son pied touchait par le bord trois petits tubes de verre fixés à la table, et dis-

posés à peu près symétriquement par rapport au bord. De cette manière il était aisé de tourner l'instrument d'un mouvement absolument pur. Afin d'éviter des influences perturbatrices possibles provenant de charges électriques, nous avons recouvert de feuilles d'étain les tubes de verre et le support du magnétomètre. L'angle de rotation était indiqué par une aiguille en verre, fixée au magnétomètre, et mobile au-dessus d'un cercle divisé. Nous avons reconnu de cette façon que l'influence magnétique des magnétomètres était en effet sensiblement nulle; nous avons fait tourner l'appareil d'angles différents, et nous avons observé le changement de lecture au miroir au moyen d'une lunette avec échelle; les changements observés, corrigés pour les variations de la déclinaison, tombaient entre les limites d'erreurs de lecture. Ce fait constaté, nous avons mis en place les diverses pièces des magnétomètres; nous avons suspendu la croix avec miroir et aiguille à un fil de cocon très fin, fixé au sommet de l'appareil; ce fil avait un diamètre d'environ 8 μ. Puis l'appareil était de nouveau examiné au point de vue de son action magnétique. Le fil de cocon était tendu aussi exactement que possible suivant l'axe du tube de verre du magnétomètre, et ce tube était lui-même centré avec soin sur l'appareil. De la manière dont j'ai parlé, le magnétomètre était tourné de 5° dans une direction positive ou négative. En avant du miroir était placée une lunette avec échelle, à une distance de 280 cm., de sorte qu'une rotation de 5° correspondait à un déplacement de 50 cm. de l'image de l'échelle. Nous avons tenu compte de l'influence, sur la lecture de l'échelle, de la torsion du fil de suspension résultant d'une rotation du magnétomètre; les variations de la déclinaison s'observaient au moyen d'un autre appareil.

Comme résultat de nos mesures nous avons trouvé que pour le magnétomètre sud une rotation de + 5° à — 5°, à partir de la position d'équilibre, était accompagnée d'un changement de lecture atteignant, dans diverses expériences: + 0,003 cm., + 0,002 cm., — 0,002 cm.; pour l'autre magnétomètre nous trouvions, dans diverses mesures: — 0,007 cm., — 0,007 cm., + 0,003 cm., — 0,005 cm. La correction pour la torsion du fil de suspension a été apportée à ces chiffres. Ils sont les moyennes de séries d'environ dix mesures. Dans ces diverses déterminations l'aiguille était déplacée quelque peu, tantôt en avant, tantôt en arrière, mais nous n'avons pas pu constater une relation nette entre le changement de lecture et l'endroit

occupé par l'aiguille. Nous avons cru pouvoir négliger l'influence locale des magnétomètres; l'erreur qui en résulte atteint tout au plus quelques cent-millièmes. Comme exemple je donnerai la première détermination du magnétomètre sud et la dernière du magnétomètre nord. Les lettres du tableau suivant ont la même signification que dans l'examen des autres parties de la boussole des tangentes.

Examen du magnétomètre sud.

Position	S	N	S'	lect. (+5) — lect. (—5)
0	50,74	85,11^5	50,74	
+ 5°	75^5	11^5	75^5	
0	75	11^5	75	+ 0,01
— 5	72	09	74^5	
0	73	09^5	75	+ 0,02
+ 5	77	12	76^5	
— 5	76	12	75^5	+ 0,01
+ 5	78^5	15	75	— 0,01^5
— 5	88	24^5	75	0,00
+ 5	84^5	19^5	76^5	+ 0,01^5
— 5	82^5	19	75	+ 0,01^5
+ 5	98^5	36	74	— 0,01
— 5	94	30	75^5	— 0,01^5
+ 5	94^5	30	76	+ 0,00^5
— 5	90	28	73^5	+ 0,02^5
+ 5	85	21	75^5	+ 0,02
— 5	85	21	75^5	0,00
+ 5	96	31	76^5	+ 0,01
— 5	76	11^5	76	+ 0,00^5
+ 5	72	09	74^5	— 0,01^5
0	50,73	85,10	50,74^5	
			moyenne:	+ 0,006 cm.

Correction pour la torsion: — 0,003 cm.; reste une rotation de + 0,003 cm.

Examen du magnétomètre nord.

Position	N	S	N'	lect. (+ 5) — lect. (— 5)
0	48,04	49,10	48,04	
+ 5°	05⁵	11⁵	04	+ 0,01
— 5	09⁵	16⁵	03	0,00
+ 5	08	15	03	— 0,00⁵
— 5	09	15⁵	03⁵	+ 0,00⁵
+ 5	12⁵	18⁵	04	— 0,01⁵
— 5	15⁵	20	05⁵	0,00
+ 5	14⁵	19	05⁵	— 0,00⁵
— 5	17	21	06	— 0,01
+ 5	16	21	05	0,00
— 5	15	20	05	+ 0,01
+ 5	17⁵	21⁵	06	
0	48,17⁵	49,23	48,04⁵	
			moyenne	— 0,001

Correction pour la torsion : — 0,004 cm.; reste une rotation de — 0,005 cm.

Pour continuer l'examen de l'influence locale des magnétomètres et de sa relation avec la position de l'aiguille, nous avons conduit un même courant à travers les deux boussoles et nous avons comparé les déviations des aiguilles au moyen de deux échelles qui, avec leurs lunettes, étaient placées à peu près à la même distance devant les miroirs. La position de l'aiguille par rapport à son entourage fut modifiée en agissant sur une des vis calantes de l'instrument; nous avons tenu compte de la variation de la distance à l'échelle qui en était la conséquence. Pendant les déterminations, les écarts observés sur les échelles restaient sensiblement les mêmes, de sorte que leur rapport peut être posé proportionnel au rapport des tangentes des angles de déviation. Si S représente la différence des lectures à l'échelle sud, N la différence à l'échelle nord, le courant étant lancé tantôt dans un sens, tantôt dans l'autre, et si nous indiquons par les indices a, p et m que l'aiguille correspondante pendait en avant, ou en arrière, ou exactement au milieu, nous avons trouvé pour le rapport $\frac{S}{N}$, en diverses circonstances,

$$\frac{S_m}{N_m} = 1{,}0216, \quad \frac{S_a}{N_m} = 1{,}0215, \quad \frac{S_p}{N_m} = 1{,}0216,$$

$$\frac{S_p}{N_p} = 1{,}0216, \quad \frac{S_p}{N_a} = 1{,}0215.$$

Les écarts étaient d'environ 98 et 96 cm. Le déplacement de l'aiguille en avant ou en arrière était plus fort qu'il n'a pu l'être dans la suite, pendant la détermination de l'équivalent. Les rapports observés ne diffèrent pas plus que $\frac{1}{10{,}000}$, ce qui prouve que, comme nous nous y attendions, il n'y a pas de rapport sensible entre l'endroit occupé par l'aiguille, par rapport à son entourage, et l'influence instrumentale.

Différence de distance entre les points milieux de l'aiguille et les fils de cocon. Pour déterminer cette différence, les magnétomètres ont été disposés de telle manière que les fils de cocon recouvraient les traits 90 de l'échelle horizontale, observée à l'aide de deux lunettes placées à égale distance, et à 180 cm. l'une de l'autre. L'échelle horizontale portait en son milieu la graduation 0, à partir de laquelle les traits étaient comptés dans l'un et l'autre sens. Nous avons placé l'aimant à peu près au milieu de la droite qui joint les deux magnétomètres, perpendiculairement au plan du méridien magnétique, et nous avons observé quel est le changement de lecture produit par un renversement (bout pour bout) de l'aimant. Nous avons ensuite permuté les magnétomètres, mis de nouveau les fils de cocon sur les traits 90 et mesuré les écarts. Nous avons répété quelques fois cette opération.

Soient:

A la distance des traits 90 de l'échelle horizontale, et

s la différence de la distance des fils de cocon et des milieux des aiguilles; alors la distance des milieux des aiguilles est $A - s$ dans l'une des positions des magnétomètres, est $A + s$ après permutation. Si nous représentons encore la somme des déviations produites par le renversement de l'aimant la première fois par u_1, la seconde fois par u_2, nous avons $(A - s)^3 u_1 = (A + s)^3 u_2$, d'où résulte:

$$s = A \frac{1 - \sqrt[3]{\frac{u_2}{u_1}}}{1 + \sqrt[3]{\frac{u_2}{u_1}}}.$$

Dans une série d'observations, où nous avons apporté des corrections pour la variation de l'intensité horizontale du magnétisme terrestre et de la déclinaison, nous avons trouvé comme somme des déviations:

dans l'une des positions: 1) 58,834 cm.; 3) 58,833 cm.; 5) 58,840 cm.
dans l'autre 2) 58,821 cm.; 4) 58,820 cm.

moyenne, dans la première position: $u_1 = 58{,}836$ cm.
„ dans l'autre: $u_2 = 58{,}821$ cm.

Il suit de là:

$$s = A\frac{0{,}00008}{1{,}99992} = 0{,}00004\ A.$$

Dans une seconde série nous avons trouvé:

$$u_1 = 58{,}846 \text{ cm.}; \quad u_2 = 58{,}828 \text{ cm.};$$

d'où

$$s = A\frac{0{,}00010}{1{,}99990} = 0{,}00005\ A.$$

Puisque $A = 180$ cm., nous trouvons donc:

$s = 0{,}007$ cm., d'après la première série,
$s = 0{,}009$ cm., d'après la seconde;
moyenne: $s = 0{,}008$ cm.

Dans les observations les magnétomètres étaient placés de telle façon que cette distance devait être ajoutée à la distance des fils de cocon.

Distance des pôles de l'aimant. La connaissance précise de la distance polaire de l'aimant est très importante pour le calcul des termes correctifs dans l'expression de H. L'aimant est un barreau cylindrique creux, long de 16,06 cm. et d'un diamètre de 16 mm. La méthode de détermination de la distance des pôles consiste à mesurer les angles dont l'aimant fait dévier une courte aiguille aimantée, placée successivement à deux distances différentes.

Soient:

a_1 et a_2 ces distances, mesurées du milieu de l'aiguille au milieu de l'aimant,

ϕ_1 et ϕ_2 les angles de déviation correspondants,

$\sigma = \frac{5}{6}$ de la longueur, la distance polaire de l'aiguille;

pour un écart de la deuxième position principale, la distance des pôles de l'aimant est donnée par l'équation:

$$d^2 = 4\,\frac{a_1{}^2\,tg\,\Phi_1{}^{\frac{2}{3}} - a_2{}^2\,tg\,\Phi_2{}^{\frac{2}{3}}}{tg\,\Phi_2{}^{\frac{2}{3}} - tg\,\Phi_1{}^{\frac{2}{3}}} + 4\,\sigma^2\ ^{1)}.$$

On peut se rendre indépendant de toute variation du moment magnétique de l'aimant (par changement de température) et d'une variation de l'intensité horizontale du magnétisme terrestre, en faisant usage de deux magnétomètres, entre lesquels on fait agir l'aimant de deux endroits situés symétriquement par rapport au milieu. Pour arriver à la valeur exacte de la distance des milieux des aiguilles, on permute les magnétomètres; la distance des fils de cocon est alors la moyenne distance des milieux des aiguilles dans les deux positions. Si

E est la distance des fils de cocon, et
E_1 la quantité dont l'aimant a été déplacé, on a

$$a_1 = \frac{1}{2}(E + E_1)$$

$$a_2 = \frac{1}{2}(E - E_1).$$

Voici comment nous avons fait les dispositions. Les magnétomètres étaient placés à une distance de 180 cm. environ l'un de l'autre; les fils de cocon étaient mis, comme ci-devant, sur les traits 90 de l'échelle horizontale. Un banc d'optique — fixé à l'aide de plâtre à une colonne en pierre de taille — était interposé entre les deux magnétomètres. Sur les rails de ce banc d'optique pouvait se déplacer une glissière portant l'aimant; ce dernier reposait dans deux pièces de laiton en forme de **V**, fixées à une plaque en laiton qui pouvait être déplacée à l'aide d'une vis micrométrique appartenant à la glissière. Les grands déplacements s'obtenaient par déplacement de la glissière, les petits en agissant sur la vis micrométrique. Dans la plaque de laiton était pratiquée une ouverture où furent fixés deux fils en croix de St. André. Immédiatement au-dessous de ce reticule et parallèlement aux rails fut

---

[1]) Voir Kohlrausch, Lehrbuch der praktischen Physik, p. 338.

placée une réglette en laiton argenté, divisée en mm. Le déplacement de l'aimant fut déterminé maintenant par le déplacement du réticule, qui fut placé sur des divisions déterminées de l'échelle. Cette dernière et le réticule étaient observés au moyen d'un petit microscope qui se déplaçait avec la glissière et dont on pouvait régler la position au moyen de la vis micrométrique. Dans une série de déterminations le déplacement de l'aimant était égal à la distance des traits 5,2 et 35,2 cm. de la réglette; dans une autre il était égal à la distance des traits 10,2 et 30,2. La distance de ces traits fut comparée plus tard, sous le comparateur, avec une mesure étalon; la distance 90 à 90 de l'échelle horizontale fut soumise à la même vérification.

Voici maintenant comment s'effectua la détermination. Les magnétomètres furent mis sur les traits 90, le réticule p. ex. sur le trait 5,2. L'aimant fut mis en place et renversé quelques (quatre) fois, et les écarts furent observés. Les variations de déclinaison étaient données par un troisième magnétomètre. L'aimant fut ensuite déplacé et le réticule mis sur le trait 35,2; les écarts furent encore une fois observés. Puis nous sommes revenus à la première position, de sorte qu'en tout nous avons obtenu 5 groupes de lectures. Enfin nous avons permuté les magnétomètres et nous avons fait une nouvelle série d'observations correspondantes. Avant et après chaque série d'observations nous avons noté la température, qui d'ailleurs ne variait pas beaucoup. L'échelle de lecture fut corrigée par comparaison avec une mesure étalon.

La comparaison de diverses longueurs d'échelle a donné comme résultat:

Distance 90 à 90	de l'échelle horizontale	=	180,0194 cm. à 16°,0
„ 10,2 à 30,2	de la réglette argentée	=	20,0130 cm. à 15°,8
„ 5,2 à 35,2	„ „	=	30,0159 cm. à 15°,6.

Les deux distances E et E_1, trouvées dans les deux séries d'observations, différaient un peu à cause d'une légère variation dans la température; elles furent combinées en une seule moyenne, de même que les écarts observés sur l'échelle comme déviations de l'aimant pour l'une et l'autre distance. Nous avons choisi les traits 5,2, 10,2, 30,2 et 35,2 de la réglette parce qu'ils étaient tous très nets. Les longueurs des deux aiguilles n'étaient pas précisément égales; elles étaient notamment de 1,28 et 1,35 cm., mais dans le calcul nous en avons pris la moyenne et nous avons donné à σ la valeur $\frac{5}{6} \times 1{,}32 = 1{,}10$.

En tout nous avons fait 6 déterminations de la distance polaire de l'aimant, dont trois à des distances d'environ 75 et 105 cm., trois autres à des distances d'environ 80 et 100 cm. Dans les quatre premières déterminations la moyenne distance à l'échelle était 314,8 cm., dans les deux dernières 314,9 cm.

Le tableau suivant donne un aperçu des déterminations:

Numéro de la détermination	Distance des fils de cocon. Déplacement de l'aimant	Distances de l'aimant à l'aiguille	Ecarts (doubles) correspondants	Distance des pôles
1.	180,0178 cm. 30,0159	105,0168 cm. 75,0009	56,0330 cm. 20,4932	13,46 cm.
2.	180,0180 20,0131	100,0156 80,0024	46,1962 23,7068	13,39
3.	180,0200 30,0164	105,0182 75,0018	56,0391 20,4935	13,35
4.	180,0169 20,0125	100,0147 80,0022	46,2108 23,7148	13,40
5.	180,0164 30,0151	105,0158 75,0006	56,0950 20,5119	13,22
6.	180,0171 20,0126	100,0149 80,0023	46,2411 23,7315	13,48
			Moyenne:	13,38 cm.

Cette moyenne est, par hasard, précisément égale aux $\frac{5}{6}$ de la longueur de l'aimant [1]).

[1]) Dans la communication à l'Académie Royale des Sciences d'Amsterdam (*loc. cit.*), nous avons donné comme distance des pôles 13,31 cm. Tel était le résultat de deux déterminations dans lesquelles l'aimant pouvait être déplacé avec une boîte glissant le long du bord d'une échelle en verre. Le déplacement était mesuré alors au moyen d'un fil de cocon tendu devant la graduation de l'échelle. La distance de l'aimant à ce fil était toutefois assez grande, de sorte que nous

Pour calculer les grandeurs C_s et C_n dans l'expression de H, il est encore nécessaire de connaître approximativement les grandeurs a_s et a_n, ainsi que les angles de déviation des magnétomètres bifilaire et unifilaires.

La position de l'axe de l'aimant par rapport à l'échelle horizontale a été déterminée par l'intermédiaire de la tige de la poutrelle transversale inférieure du magnétomètre bifilaire. En suspendant des fils de cocon qui touchaient le cylindre magnétique, nous avons reconnu, par comparaison de la position de ces fils avec la tige du bifilaire, que l'axe de figure de l'aimant était à 0,5 mm. au sud de l'axe de la tige. Comme la situation du magnétomètre bifilaire par rapport aux deux autres magnétomètres ne changeait que fort peu dans le cours des déterminations, on déduit, avec une précision suffisante pour le calcul des termes correctifs:

$$a_s = 89{,}99 \text{ cm.}, \qquad a_n = 90{,}03 \text{ cm.}$$

Dans toutes les déterminations les valeurs de α étaient comprises entre $1^\circ 21'$ et $1^\circ 22'$; celles de ϕ_s et ϕ_n entre $1^\circ 28'$ et $1^\circ 29'$; nous pouvons donc poser, avec une précision suffisante pour le calcul des termes de correction:

$$\log \sin \alpha = 8{,}374-10, \qquad \log tg\, \phi_s = \log tg\, \phi_n = 8{,}412-10.$$

Les valeurs des grandeurs qui figurent dans les expressions de C_s et C_n sont

$d = 13{,}38$ cm.,	
$a_s = 89{,}99$ cm.,	$a_n = 90{,}03$ cm.,
$\sigma_s = 1{,}07$ cm.,	$\sigma_n = 1{,}13$ cm.,
$\theta_s = 0{,}00003$,	$\theta_n = 0{,}00004$,
$k_s = 20$	$k_n = 25$
$f_s = 0{,}99976$	$f_n = 0{,}99986$
$\log tg\, \phi_s = 8{,}412-10$	$\log tg\, \phi_n = 8{,}412-10$
$\log \sin \alpha = 8{,}374-10$.	

n'avions pas une certitude suffisante que le déplacement du fil de cocon était le même que celui de l'aimant. Voilà pourquoi nous avons modifié l'installation comme elle vient d'être décrite, c. à d. que le déplacement était mesuré maintenant au moyen de deux fils en croix, tendus dans le voisinage immédiat de l'aimant. C'est là la raison pour laquelle la valeur que nous avons donnée alors pour l'équivalent électrochimique de l'argent (0,0111818) diffère un tout petit peu de celle qu'on trouvera à la page 505.

Au moyen de ces données nous calculons:

$$P_s = 1 - 0{,}00829 + 0{,}00002 + 0{,}00006 + 0{,}00021 = 0{,}99200$$
$$Q_s = 1 - 0{,}01658 + 0{,}00002 + 0{,}00017 + 0{,}00042 = 0{,}98403$$
$$P_s \cos\alpha - 2\, Q_s \sin\alpha\, tg\, \Phi_s = 0{,}99173 - 0{,}00120 = 0{,}99053.$$
$$f_s\left(1 + \theta_s + 2\frac{k_s}{a_s^3} + 2\frac{k_n}{a_n^3} + 2\frac{k_n}{(a_s + a_n)^3}\right) = 0{,}99976 \times$$
$$\times\ (1 + 0{,}00003 + 0{,}00005 + 0{,}00007 + 0{,}00001) = 0{,}99992.$$
$$\underline{C_s} = \sqrt{\frac{0{,}99053}{0{,}99992}} = \underline{0{,}99530.}$$

$$P_n = 1 - 0{,}00828 + 0{,}00002 + 0{,}00006 + 0{,}00023 = 0{,}99203$$
$$Q_n = 1 - 0{,}01657 + 0{,}00002 + 0{,}00017 + 0{,}00047 = 0{,}98409$$
$$P_n \cos\alpha - 2\, Q_n \sin\alpha\, tg\, \Phi_n = 0{,}99176 - 0{,}00120 = 0{,}99056$$
$$f_n\left(1 + \theta_n + 2\frac{k_n}{a_n^3} + 2\frac{k_s}{a_s^3} + 2\frac{k_s}{(a_s + a_n)^3}\right) = 0{,}99986 \times$$
$$\times\ (1 + 0{,}00004 + 0{,}00005 + 0{,}00007 + 0{,}00001) = 1{,}00003$$
$$\underline{C_n} = \sqrt{\frac{0{,}99056}{1{,}00003}} = \underline{0{,}99527}\ ^{1)}.$$

Les deux expressions pour H deviennent ainsi:

$$H = 0{,}99530 \sqrt{\frac{D\, tg\, \alpha}{a_s^3\, tg\, \Phi_s}} \quad \text{et} \quad H = 0{,}99527 \sqrt{\frac{D\, tg\, \alpha}{a_n^3\, tg\, \Phi_n}}.$$

Les boussoles des tangentes.

A. Boussole sud.

La boussole des tangentes établie au sud du magnétomètre bifilaire porte un cercle conducteur formé par une bande de cuivre, large de

---

[1]) D'après la manière dont le problème a été traité par M. F. Kohlrausch, il viendrait pour les grandeurs correspondantes à C_s et C_n les valeurs 0,99528 et 0,99525. La différence provient surtout de ce que le terme $\frac{15}{8}\frac{d^2}{a^2}\sin^2\alpha$ fait défaut chez M. F. Kohlrausch; mais pour de petites valeurs de α, comme ici, l'influence de ce terme est presque nulle.

8,4 mm., épaisse de 3,6 mm., supportée par un cadre en bois. Après avoir été travaillé au tour, l'anneau a été ouvert et les deux extrémités libres ont été réunies de nouveau au moyen d'une pièce d'ivoire. A ces deux extrémités ont été vissées deux bandes de cuivre, longues de 16 cm., servant d'électrode. Ces deux bandes, disposées parallèlement et tout près l'une de l'autre, sont séparées par des plaques de mica; leur épaisseur est 4,4 mm., la distance de leurs milieux 4,6 mm. Le diamètre de l'anneau est un peu plus de 40 cm. L'anneau avec son cadre peut être vissé sur un support à vis calantes. En principe l'appareil est identique à la boussole des tangentes décrite par M. F. Kohlrausch dans *Wied. Ann.*, 15, 552, Pl. 8, fig. 1, 1882. Le courant y était amené par deux câbles, tordus uniformément l'un autour de l'autre, et dont les extrémités étaient serrées contre les bords des bandes de cuivre. Nous avons reconnu que des courants, même intenses, traversant les câbles, restaient sans influence sur l'aiguille de la boussole.

Facteur de réduction. Si nous représentons par:

R le moyen rayon de l'anneau,

b sa largeur,

h son épaisseur,

l la longueur des bandes d'introduction du courant,

a la distance de leurs milieux,

σ_s la distance des pôles de l'aiguille,

m_s son moment magnétique,

un courant d'intensité i_s, qui fait dévier l'aiguille d'un angle ω_s, exerce sur cette aiguille un couple dont le moment est:

$$-i_s \frac{2\pi}{R} m_s \left(1 - \frac{1}{8}\frac{b^2}{R^2} + \frac{1}{6}\frac{h^2}{R^2} + \frac{3}{16}\frac{\sigma_s^2}{R^2} - \frac{a\,l}{2\pi R}\frac{R+\frac{1}{2}l}{(R+l)^2}\right) \times$$
$$\times \left(1 - \frac{15}{16}\frac{\sigma_s^2}{R^2} \sin^2 \omega_s\right) \cos \omega_s.$$

De la part du magnétisme terrestre, du fil de cocon et de l'aiguille du magnétomètre nord, l'aiguille est soumise à un couple

$$H_s m_s \left(1 + \theta_s + 2\frac{k_n}{(a_s + a_n)^3}\right) \sin \omega_s,$$

où H_s, θ_s, a_s, a_n et k_n ont la signification que nous leur avons donnée antérieurement. L'équation d'équilibre est donc:

$$-i_s\frac{2\pi}{R}m_s\left(1-\frac{1}{8}\frac{b^2}{R^2}+\frac{1}{6}\frac{h^2}{R^2}+\frac{3}{16}\frac{\sigma_s^2}{R^2}-\frac{al}{2\pi R}\frac{R+\frac{1}{2}l}{(R+l)^2}\right)\times$$

$$\left(1-\frac{15}{16}\frac{\sigma_s^2}{R^2}sin^2\omega_s\right)cos\,\omega_s+H_s m_s\left(1+\theta_s+2\frac{k_n}{(a_s+a_n)^3}\right)sin\,\omega_s=0,$$

d'où

$$i_s=\frac{H_s R}{2\pi}\left(1+\theta_s+2\frac{k_n}{(a_s+a_n)^3}\right)\times$$

$$\left(1+\frac{1}{8}\frac{b^2}{R^2}-\frac{1}{6}\frac{h^2}{R^2}-\frac{3}{16}\frac{\sigma_s^2}{R^2}+\frac{al}{2\pi R}\frac{R+\frac{1}{2}l}{(R+l)^2}\right)\times\left(1+\frac{15}{16}\frac{\sigma_s^2}{R^2}sin^2\omega_s\right)tg\,\omega_s.$$

Diamètre de l'anneau. L'anneau n'avait pas une forme parfaitement circulaire, il s'en écartait quelque peu. Il n'était pas fixé à son cadre, mais pouvait se déplacer un peu dans son propre plan, ce qui fait que la forme ne restait pas absolument constante. La valeur moyenne du diamètre, mesurée d'un côté de la boussole, différait en outre légèrement de celle mesurée de l'autre côté. Il semble donc que l'anneau n'était pas taillé tout à fait perpendiculairement.

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un cathétomètre de la Société Génevoise, portant deux lunettes avec micromètre oculaire. L'anneau avec son support fut disposé verticalement devant le cathétomètre, et tout près, à la même distance du cathétomètre, était placé un mètre étalon. Pour trouver un diamètre nous avons déterminé la distance des bords supérieurs et celle des bords inférieurs, et nous avons pris la moyenne entre ces deux. Après avoir pointé sur les bords le réticule des lunettes, nous dirigions le cathétomètre vers le mètre étalon, et nous déterminions la position des centres des réticules par rapport aux traits (millimètres) voisins. Dans les diverses séries de mesures le grossissement des lunettes n'était pas toujours exactement le même, mais en moyenne 1 mm. correspondait à 400 divisions du tambour du micromètre; — ce tambour était divisé en 100. Les diamètres que nous avons mesurés, nous les avons pris à peu près à des distances régulières. Nous avons fait cinq mesures d'un côté, et cinq de l'autre côté entre les premières; à une seule exception près, parce que la façon dont l'anneau était fixé ne permettait pas de mesurer le diamètre dans une des positions choisies, notamment le diamètre vertical dans la position normale de la boussole.

Voilà pourquoi nous avons mesuré deux diamètres dans le voisinage de celui-ci, et nous avons pris comme diamètre vertical la moyenne entre ces deux observations.

Le tableau suivant contient le résultat de trois séries de mesures effectuées les 16 et 17 octobre 1901, 23 et 24 janvier 1903, et 11 et 12 novembre 1903. Les diamètres sont notés par ordre de succesion, c. à d. mesurés alternativement d'un côté et de l'autre; les deux dernières mesures sont celles auxquelles nous attribuons le poids $^1/_2$.

Diamètre	Octobre 1901; $t = 19°,8$		Janvier 1903; $t = 14°,5$		Novembre 1903; $t = 17°,3$	
	Côté *A*	Côté *B*	Côté *A*	Côté *B*	Côté *A*	Côté *B*
I	40,476		40,411		40,434	
II		40,430		40,430		40,451
III	40,393		40,429		40,426	
IV		40,371		40,440		40,509
V	40,369		40,442		40,414	
VI		40,429		40,466		40,507
VII	40,471		40,476		40,469	
VIII		40,506		40,467		40,426
IX	40,511		40,439		40,455	
X		40,516		40,438		40,364
X′		40,491		40,423		40,356
Moyenne:	40,446 cm.		40,443 cm.		40,445 cm.	

Les mesures d'octobre 1901 et de janvier 1903 indiquent un écart régulier de la forme circulaire; par contre, les mesures de novembre 1903 présentent des irrégularités qu'il serait difficile d'expliquer autrement que par une déformation de l'anneau entre les mesures du 11 et 12 novembre, déformation dont nous ignorons d'ailleurs la cause. D'un côté les diamètres sont plus petits de 0,08 mm. en moyenne que de l'autre côté.

Les nombres donnés prouvent que la forme de l'anneau est variable; dans la seconde série de mesures l'écart de la forme circulaire était le plus faible. Les divers groupes d'observations fournissent néanmoins la même moyenne; par réduction à la température de 17°,3 nous trouvons pour tous les groupes la valeur $2R = 40,445$ cm. Pour une température de $t°$ il vient donc

$$2R = 40{,}445\,[1 + 0{,}000017\,(t - 17{,}3)].$$

Comme nous avons trouvé en outre

$$h = 0{,}36 \text{ cm.}, \quad b = 0{,}84 \text{ cm.}, \quad a = 0{,}46 \text{ cm.}, \quad l = 16{,}0 \text{ cm.},$$

l'expression pour l'intensité de courant devient:

$$i_s = \frac{H_s}{4\pi} \times 40{,}445[1 + 0{,}000017(t - 17{,}3)](1 + 0{,}00003 + 0{,}00001) \times$$
$$\times (1 + 0{,}00022 - 0{,}00006 - 0{,}00052 + 0{,}00125) \times$$
$$\times (1 + 0{,}0026 \sin^2 \omega_s)\, tg\, \omega_s = \underline{3{,}2214\, H_s [1 + 0{,}000017\,(t - 17{,}3)] \times}$$
$$\underline{(1 + 0{,}0026 \sin^2 \omega_s)\, tg\, \omega_s}\ ^{1}).$$

B. Boussole nord (Planche II).

Dans la boussole des tangentes établie au nord du magnétomètre bifilaire le courant traversait un fil circulaire en cuivre, de 0,59 mm. de diamètre. Ce fil est couché et fortement tendu dans une rainure peu profonde, pratiquée dans le bord d'un disque de marbre, travaillé au tour et épais de 15 mm. Un espace triangulaire a été taillé dans ce disque de marbre, pour y placer le magnétomètre. Le fil est tendu presque sur tout le contour du disque; au moment où elles se touchent presque, les deux extrémités du fil s'infléchissent et deviennent parallèles. Au point d'inflexion elles sont maintenues par une pièce d'ébonite, fixée au disque de marbre. Pour l'introduction du courant les deux fils parallèles aboutissent dans deux godets creusés dans une pièce d'ébonite et séparés par une mince paroi. Dans ces godets, contenant du mercure, aboutissent aussi les rhéophores, deux câbles tordus uniformément l'un autour de l'autre. Nous nous sommes convaincus de la

---

[1]) Le terme correctif $\frac{al}{2\pi R} \frac{R + \frac{1}{2} l}{(R + l)^2}$ provient des pièces qui introduisent le courant dans l'anneau. Pour en examiner expérimentalement l'influence, nous avons détaché ces pièces de l'anneau et nous avons établi une communication conductrice entre leurs extrémités au moyen d'une petite plaque de cuivre; puis, nous avons placé ce conducteur, par rapport au magnétomètre, dans la même position qu'il occupait dans la boussole des tangentes, et nous avons mesuré l'influence de forts courants sur l'aiguille. Les courants variaient de $^1/_2$ à 7 ampères; nous avons trouvé comme valeur du terme de correction 0,00122, ce qui s'accorde donc bien avec celle déduite par la théorie.

perfection du pouvoir isolant des câbles et des godets à mercure, en nous servant d'un galvanomètre très sensible.

En établissant une communication entre les deux godets à mercure, de manière à fermer le câble en court circuit, et en y lançant ensuite des courants même intenses, nous n'avons pas constaté d'influence sur l'aiguille de la boussole.

Afin de connaître l'allure du fil dans la pièce d'ébonite, qui en maintient les extrémités, nous avons obtenu, à l'aide des rayons de Röntgen, une image de cette partie de la boussole, notamment une projection sur le plan de l'anneau. Dans cette projection les fils forment, avec le bord du disque, un petit triangle curviligne dont la superficie est d'environ 6 mm^2.

Un trépied en bois à vis calantes porte un petit tabouret circulaire. Une fente diamétrale y est pratiquée d'une largeur égale à l'épaisseur du disque. Dans les deux moitiés du tabouret sont solidement fixées, à l'aide de pièces en queue d'hirondelle, deux planchettes épaisses de 1 cm., dont une seule est visible sur la planche II; elles sont hautes de 6 et longues de 15 cm., et placées perpendiculairement à la table à une distance égale à l'épaisseur du disque de marbre. Ce disque est introduit entre les deux planchettes; dans le disque et les planchettes sont percés, à des endroits correspondants, des trous par où passent des vis en cuivre de 9 mm. d'épaisseur, qui portent le disque en même temps qu'elles le serrent fortement entre les planchettes.

Facteur de réduction. Soient:

R le moyen rayon du fil,

f la superficie du petit triangle curviligne formé par le bord du disque et la projection des fils adducteurs du courant sur le plan du disque; alors un courant d'intensité i_n, faisant dévier l'aiguille d'un angle ω_n, exerce sur cette aiguille un couple:

$$-i_n \frac{2\pi}{R} m_n \left(1 - \frac{f}{2\pi R^2} + \frac{3}{16}\frac{\sigma_n^2}{R^2}\right)\left(1 - \frac{15}{16}\frac{\sigma_n^2}{R^2} sin^2 \omega_n\right) cos\, \omega_n.$$

De la part du magnétisme terrestre, du fil de suspension et de l'aiguille du magnétomètre sud, l'aiguille est soumise au couple:

$$H_n m_n \left(1 + \theta_n + 2\frac{k_s}{(a_s + a_n)^3}\right) sin\, \omega_n.$$

L'équation d'équilibre est donc:

$$-i_n \frac{2\pi}{R} m \left(1 - \frac{f}{2\pi R^2} + \frac{3}{16}\frac{\sigma_n^2}{R^2}\right)\left(1 - \frac{15}{16}\frac{\sigma_n^2}{R^2} \sin^2 \omega_n\right) \cos \omega_n +$$

$$+ H_n m_n \left(1 + \theta_n + 2\frac{k_s}{(a_s + a_n)^2}\right) \sin \omega_n = 0,$$

d'où

$$i_n = \frac{H_n R}{2\pi}\left(1 + \theta_n + 2\frac{k_s}{(a_s + a_n)^3}\right) \times$$

$$\left(1 + \frac{f}{2\pi R^2} - \frac{3}{16}\frac{\sigma_n^2}{R^2}\right) \times \left(1 + \frac{15}{16}\frac{\sigma_n^2}{R^2} \sin^2 \omega_n\right) tg\, \omega_n.$$

Le diamètre du fil circulaire, conducteur du courant, a été déterminé à l'aide du cathétomètre, de la même manière que pour la boussole sud. Nous avons mesuré le diamètre extérieur en faisant cinq mesures dans des directions à peu près équidistantes. Le tableau suivant contient le résultat de trois séries de mesures, effectuées le 22 janvier 1903, en avril 1903 et le 5 novembre 1903. Les diamètres représentés par I, II, III, IV et V sont presque exactement les mêmes dans les trois séries de mesures.

Diamètre.	Janvier 1903; $t = 14°,5$	Avril 1903; $t = 7°,0$	Novembre 1903; $t = 17°,5$
I	41,385 cm.	41,382 cm.	41,382 cm.
II	41,382	41,378	41,387
III	41,389	41,385	41,387
IV	41,381	41,377	41,380
V	41,380	41,380	41,385
Moyenne:	41,3834	41,3804	41,3842

La différence entre les diamètres est moindre que 0,1 mm. Elle est apparemment causée par des inégalités dans la profondeur de la rainure dans le bord du disque, où est couché le fil, car des mesures du diamètre du disque, effectuées en avril 1903, ont fourni les cinq valeurs suivantes: 41,317, 41,317, 41,317, 41,316, 41,317 cm., différant entre elles de 0,01 mm. au plus.

Les moyennes longueurs des diamètres, réduites à la même température de 17°,5, sont successivement: 41,3844, 41,3839, 41,3842 cm.; la moyenne générale est donc 41,384 cm. L'épaisseur du fil est de 0,059 cm., ce qui fournit comme moyen diamètre de l'anneau 41,325 cm. à 17°,5, ou à $t°$:

$$41{,}325\,[1 + 0{,}000008\,(t - 17{,}5)].$$

L'expression de l'intensité de courant devient ainsi:

$$i_n = \frac{H_n}{4\pi} \times 41{,}325\,[1 + 0{,}000008\,(t - 17{,}5)\,[(1 + 0{,}00004 + 0{,}00001)$$
$$\times (1 + 0{,}00002 - 0{,}00056) \times (1 + 0{,}0028\, sin^2\, \omega_n)\, tg\, \omega_n =$$
$$= 3{,}2869\, H_n\,[1 + 0{,}000008\,(t - 17{,}5)]\,(1 + 0{,}0028\, sin^2\, \omega_n)\, tg\, \omega_n.$$

Influence de la commutation du courant dans une des boussoles sur la direction de l'aiguille dans l'autre. Pendant la détermination de l'intensité du courant au moyen d'une des boussoles des tangentes, nous nous sommes servis du magnétomètre de l'autre pour constater les variations de la déclinaison. Quand on change la direction du courant, la lecture de ce magnétomètre subit une variation que l'on peut calculer de la manière suivante.

La force exercée par un courant, ayant l'unité d'intensité et parcourant un cercle de rayon r, sur l'unité de pôle magnétique placé dans le plan du cercle, à une distance a de ce centre, est donnée par l'expression:

$$\frac{f}{a\,(a^2 - r^2)}\left(1 + \frac{1}{8}\frac{r^2}{a^2} + \frac{3}{64}\frac{r^4}{a^4} + \ldots\ldots\right),$$

f étant l'aire enfermée par le courant [1]).

On en tire pour l'écart Φ que subit l'aiguille d'une des boussoles sous l'influence d'un courant d'intensité i traversant l'autre, si l'on néglige du moins quelques termes correctifs qui n'ont pas d'influence sur le résultat:

$$tg\,\Phi = \frac{f}{H}\,\frac{i}{a\,(a^2 - r^2)}\left(1 + \frac{1}{8}\frac{r^2}{a^2}\right),$$

---

[1]) Voir F. Kohlrausch, *Wied. Ann.*, 17, 760, 1882.

f étant la projection du courant fermé sur le plan du méridien magnétique, et H la composante horizontale de l'intensité du magnétisme terrestre.

Si A est la distance à l'échelle, la variation de lecture produite par la commutation du courant est

$$x = 2\,A\,tg\,2\,\Phi = 4\,A\,tg\,\Phi,$$

parce que l'angle Φ est très petit. De sorte que

$$x = 4\,A\,\frac{f}{H}\,\frac{i}{a\,(a^2 - r^2)}\left(1 + \frac{1}{8}\,\frac{r^2}{a^2}\right).$$

Pour déterminer le changement de lecture x_n du magnétomètre nord, par la commutation du courant dans la boussole sud, nous avons:

$$x_n = \frac{4\,A_n}{H_n}\,\frac{f_s\,i_s}{a\,(a^2 - r_s^2)}\left(1 + \frac{1}{8}\,\frac{r_s^2}{a^2}\right),$$

où

$f_s =$ aire de la boussole $+$ aire des électrodes $= \pi \times 20{,}223^2 + 0{,}46 \times 16 = 1292$ cm^2,

$i_s = 3{,}2214\,H_s\,tg\,\omega_s$,

$a = 180{,}02$ cm., $r_s = 20{,}223$ cm., $\dfrac{H_s}{H_n} = 0{,}99990$, $A_n = 314{,}2$ cm.

Il vient ainsi

$$\underline{x_n = 0{,}9096\,tg\,\omega_s.}$$

Pour le changement de lecture sud produit par le renversement du courant nord, nous avons

$$x_s = \frac{4\,A_s}{H_s}\,\frac{f_n\,i_n}{a\,(a^2 - r_n^2)}\left(1 + \frac{1}{8}\,\frac{r_n^2}{a^2}\right)$$

où

$f_n = \pi\,r_n^2 + 0{,}06 = 1341$ cm^2., $i_n = 3{,}2869\,H_n\,tg\,\omega_n$,
$r_n = 20{,}663$ cm., $A_s = 314{,}2$ cm.

Donc

$$\underline{x_s = 0{,}9639\,tg\,\omega_n.}$$

Dans nos observations, les changements de lecture produits par une commutation du courant sont restés inférieurs à 1 mm.; il suffisait

donc de connaître approximativement l'intensité du courant pour calculer la correction cherchée avec une précision suffisante.

Distances à l'échelle. La distance à l'échelle a été mesurée au moyen d'une règle en bois de 3 m. de longueur, munie à ses extrémités de plaques de laiton graduées; le long de ces plaques glissaient des réglettes en laiton, également divisées en millimètres, et munies à leurs extrémités de pointes d'ivoire.

Dans chaque détermination, nous avons mesuré la distance à l'échelle; savoir, pour le magnétomètre bifilaire la distance du miroir à l'échelle, et pour les magnétomètres unifilaires la distance de l'échelle à la paroi de verre. Ces distances étaient d'un peu plus de 3 m. Pour les mesurer nous avons placé la règle de trois mètres entre l'échelle et le miroir (ou la fenêtre de verre), et nous avons tiré les réglettes jusqu'à ce qu'elles touchaient, par leur pointe d'ivoire, l'une l'échelle, l'autre le miroir (ou la plaque de verre). Les réglettes avaient le zéro de leur graduation tout près de l'extrémité; la somme des distances des pointes d'ivoire des deux réglettes aux zéros correspondants était de 0,95 cm. Les distances des zéros des réglettes à l'extrémité correspondante de la règle ont été lues sur les réglettes elles-mêmes. Dans ces conditions la distance à l'échelle se compose: de la longueur de la règle de 3 m., de la somme des deux dernières lectures et de la somme des distances des points zéro aux pointes d'ivoire.

Nous avons mesuré séparément, pour chaque magnétomètre unifilaire, la distance entre la face antérieure de la fenêtre de verre et le miroir; nous avons d'ailleurs fait cette mesure deux fois, notamment avant et après les déterminations. Nous avons trouvé pour cette distance:

avant les déterminations	:	sud 2,60 cm.,	nord 2,61 cm.
après „ „	:	„ 2,58 ,	„ 2,63
moyenne	:	„ 2,59 ,	„ 2,62

Ces distances doivent être ajoutées à la distance entre l'échelle et la fenêtre pour obtenir la distance de l'échelle au miroir.

La règle de 3 m. portait, à des distances de 1 m., des plaques de laiton sur chacune desquelles était gravé un trait. Les distances de ces traits ont été comparées avec un mètre étalon. Pour ces distances successives: de l'extrémité au premier trait, du premier trait au second, et du second à l'autre extrémité, nous avons trouvé:

avant les déterminations: 100,047 cm., 100,027 cm., 99,999 cm.
après „ 100,053 , 100,032 , 100,007 ;

et dans une mesure, effectuée pendant les déterminations, nous avons encore trouvé pour la portion moyenne: 100,030 cm.

Toutes ces mesures se rapportent à une température d'environ 18°. La longueur était donc de 300,073 cm. avant, de 300,092 cm. après les observations; la mesure de la portion moyenne indique d'ailleurs que la règle s'est régulièrement allongée. Par suite de l'incertitude relative à la longueur de la règle, il règne aussi quelque incertitude au sujet des distances à l'échelle, mais, si nous admettons comme longueur de la règle 300,08 cm. pendant toute la durée des observations, l'erreur que nous commettons ainsi n'aura qu'une influence très faible sur la valeur finale de l'équivalent électrochimique de l'argent. Il en résulte tout simplement que les valeurs trouvées dans les premières déterminations sont un peu trop fortes, dans les dernières un peu trop faibles.

Nous avons reconnu que les réglettes avaient leur longueur exacte à 16°; eu égard à l'incertitude qui règnait sur la longueur de la règle elle-même, nous avons jugé inutile d'apporter aux distances à l'échelle une correction qui y aurait dû être apportée parce que les mesures n'ont pas été toutes effectuées à la même température. D'ailleurs la variation de température n'avait guère dépassé deux degrés.

Soient:

l_1 la différence de hauteur entre l'échelle et l'axe de la lunette, mesurée dans le plan vertical de l'échelle,

l_2 celle entre l'échelle et le miroir,

A la distance mesurée de l'échelle au miroir; alors la distance horizontale est $A \cos \operatorname{arc\,sin} \frac{l_2}{A}$.

La correction pour l'inclinaison du miroir devient $\frac{-\frac{1}{2} l_1 \left(\frac{1}{2} l_1 - l_2\right)}{A}$.

Si

r est le rayon de courbure du miroir, et

e la distance horizontale du miroir à l'axe de rotation,

la correction pour la courbure du miroir est $A \frac{e}{r}$;

Pour l'épaisseur d du miroir la correction est $\frac{13}{20} d$,

et pour l'épaisseur d_1 de la fenêtre il vient une correction de $-\frac{7}{20}d_1$.

Les valeurs de ces grandeurs sont:

Magn. sud:	Magn. nord:	Magn. bifil.:
$A = 314{,}3$ cm.	$A = 314{,}3$ cm.	$A = 317{,}6$ cm.
$l_1 = 13{,}3$ cm.	$l_1 = 13{,}2$ cm.	$l_1 = 14{,}7$ cm.
$l_2 = 5{,}4$ cm.	$l_2 = 3{,}5$ cm.	$l_2 = 4{,}9$ cm.
$e = 0$ cm.	$e = 0$ cm.	$e = 5{,}8$ mm.
$d = 0{,}25$ mm.	$d = 0{,}25$ mm.	$d = 0{,}35$ mm.
$d_1 = 2$ mm.	$d_1 = 2$ mm.	$r = 185$ m.

Les diverses corrections deviennent ainsi:

Pour:	Sud	Nord	Bifilaire
la distance horizontale	— 0,050 cm.	— 0,023 cm.	— 0,036 cm.
l'inclinaison du miroir	— 0,026	— 0,065	— 0,057
l'épaisseur du miroir	+ 0,016	+ 0,016	+ 0,023
l'épaisseur de la fenêtre	— 0,07	— 0,07	—
la courbure du miroir	—	—	+ 0,010
Total	— 0,130 cm.	— 0,142 cm.	— 0,060 cm.

Dans la mesure de la distance à l'échelle nous avons noté les lectures faites sur les réglettes aux extrémités de la règle de 3 m. La distance à l'échelle à introduire dans le calcul s'obtient maintenant en ajoutant la somme de ces lectures à:

$300{,}08 + 0{,}95 - 0{,}130 + 2{,}59 = 303{,}49$ cm. pour le magn. sud,
$300{,}08 + 0{,}95 - 0{,}142 + 2{,}62 = 303{,}51$ cm. „ „ nord,
$300{,}08 + 0{,}95 - 0{,}060 = 300{,}97$ cm. „ „ bifilaire.

Les voltamètres.

Les conditions à remplir au sujet du dépôt de l'argent dans le voltamètre, pour la détermination de l'intensité du courant, publiées dans le Reichsgesetzblatt du 6 mai 1901, sont les suivantes:

Le liquide doit être une solution de 20 à 40 parties en poids de nitrate d'argent pur dans 100 parties d'eau distillée, exempte de chlore; on ne doit l'employer que jusqu'à ce qu'il se soit séparé électrolytiquement en tout 3 gr. d'argent sur 100 cm^3. de solution.

L'anode doit être d'argent pur, du moins la partie qui plonge dans le liquide; la cathode doit être en platine. Dès que la quantité d'argent qui s'est déposée sur la cathode devient plus grande que 0,1 gr. par cm^2., on doit enlever le dépôt.

La densité du courant à l'anode ne doit jamais dépasser 0,2 amp. par cm^2., à la cathode elle ne doit pas dépasser 0,02 amp. par cm^2.

Avant la pesée la cathode doit être lavée d'abord à l'eau distillée exempte de chlore, jusqu'à ce que l'eau provenant du lavage ne se trouble plus quand on y ajoute une goutte d'acide chlorhydrique; puis on doit la laisser pendant 10 minutes dans de l'eau distillée de 70 à 90°, et opérer un dernier lavage à l'eau distillée. Cette dernière eau de lavage ne doit pas se troubler à froid par l'addition d'acide chlorhydrique. La cathode doit être séchée à chaud, et conservée dans l'étuve jusqu'au moment de la pesée, qui ne doit pas être faite plus tôt que 10 minutes après le refroidissement.

Dans nos déterminations nous avons tenu compte de ces préceptes. Dans le circuit nous avons toujours placé deux voltamètres. Dans l'un d'eux (Planche III) la cathode était un creuset en platine, se composant d'une demi-sphère de 3 cm. de rayon et d'un manteau cylindrique de 1 cm. de hauteur. Ce creuset (*B*) avait une capacité d'environ 60 cm^3.; la surface était de 60 cm^2. Le bord supérieur avait un bec pour déverser le liquide et deux anses pour introduire le courant. A cet effet les anses étaient serrées entre deux plaques, dont les inférieures étaient fixées à deux tiges verticales sur lesquelles elles reposaient. Ces tiges communiquaient avec le circuit. Le poids du creuset était de 38,9 gr.

L'anode était un barreau cylindrique d'argent, de 2 cm. de diamètre, terminé inférieurement en demi-sphère; il pénétrait de 2 cm. environ

dans le liquide. Par l'usage le diamètre de ce barreau diminuait petit à petit. La surface de l'anode était à peu près de 10 cm². Pour une intensité moyenne du courant, — qui variait de 0,30 à 0,45 amp. d'une épreuve à l'autre —, la densité du courant à l'anode était de 0,04 ampères par cm². et à la cathode 0,006 amp. par cm². Le dépôt était assez régulièrement distribué sur toute la surface de la cathode. Le barreau d'argent portait, à sa partie supérieure, une tige de laiton fixée par des vis à une baguette transversale, que l'on pouvait déplacer le long d'une tige verticale, mise en communication avec le circuit (voir planche III). Les pièces auxquelles l'anode et la cathode étaient attachées étaient montées sur une plaque d'ébonite et parfaitement isolées l'une de l'autre.

La cathode de l'autre voltamètre, également en platine, avait la forme ordinaire en creuset. Nous nous sommes servis alternativement de deux creusets I et II, de mêmes dimensions: hauteur 5 cm., diamètre du fond 2 cm., diamètre du bord 4 cm., capacité 40 cm³.; ils pesaient respectivement 39,3 et 35,0 gr. La surface active des creusets était en moyenne de 36 cm². environ. Comme anodes nous nous sommes servis de barreaux cylindriques d'argent, dont le diamètre était de 1,2 cm. dans les premières épreuves et de 1 cm. seulement dans les autres; ils plongeaient de 2 à 2,5 cm. dans le liquide. Ici le dépôt d'argent n'était pas régulier: sur le fond et les parties inférieures de la paroi latérale il était moins dense que près de la surface. Pour une surface anodique moyenne de 6 cm²., la densité du courant à l'anode était de 0,06 amp. par cm². et à la cathode de 0,01 amp. par cm².

Pour obtenir le contact le creuset était supporté par une plaque ronde en laiton où était encastrée une plaque de platine. La plaque de laiton portait un anneau du même métal dont le diamètre et la hauteur étaient tels qu'au niveau du bord supérieur de l'anneau le creuset avait environ le même diamètre. Un anneau d'ébonite reposait sur le bord du creuset qu'il pressait contre son support, et laissait passer l'anode par son ouverture. Quant à la façon dont le contact était établi à l'anode, elle était la même que pour le premier voltamètre.

Après le passage du courant, l'anode était toujours recouverte de la boue grise bien connue; afin de protéger la cathode contre la chute de particules de l'anode, nous avons recouvert cette dernière d'une gousse de Soxhlet, de 22 mm. de diamètre, lancé dans le commerce par MM. Schleicher et Schüll. Cette gousse s'adaptait exactement à

la grande anode; mais pour la petite, il était nécessaire d'entourer d'abord la partie supérieure de la tige d'argent d'un bouchon de liège, soutenant la gousse dans laquelle il s'adaptait.

Pour mettre les voltamètres à l'abri de la poussière, nous les avons recouverts de cloches en verre renversées.

Avant de nous en servir nous avons chauffé les creusets dans de l'acide azotique dilué, nous les avons lavés à l'eau distillée, puis rincés intérieurement à l'éther, après quoi nous les avons encore chauffés dans l'eau distillée pour finir par les sécher dans une étuve. Dans ces dernières opérations, et plus tard, pendant les déterminations, nous ne prenions jamais les creusets en main; pour manipuler le creuset *B* nous faisions usage d'une pincette à ressort, au moyen de laquelle nous saisissions les anses; pour les creusets I et II nous employions aussi une pince avec laquelle nous saisissions le bord.

Comme électrolyte nous avons pris une solution de 20 gr. de nitrate d'argent cristallisé dans 100 cm^3. d'eau. Le nitrate d'argent avait été fourni pour une partie par M. E. Merck à Darmstadt, pour une autre partie par la maison P. J. Kipp en Zonen à Delft, successeur M. J. W. Giltay. Pour obtenir le liquide nous avons dissous le nitrate d'argent dans de l'eau distillée chaude, bouillie d'avance; la solution, passée au filtre, était conservée dans un ballon bouché. D'ordinaire nous préparions la solution un jour avant de nous en servir. Après la détermination nous récoltions le liquide et nous laissions recristalliser le nitrate d'argent qu'il contenait. En général nous avons rempli les deux voltamètres du même liquide; quelques fois cependant, pour faire des comparaisons, nous avons introduit dans les deux creusets des solutions différentes, obtenues avec du sel de M. Merck, ou de M. Giltay, ou encore avec du sel provenant de la recristallisation d'une solution déjà employée. Dans le dernier cas la différence entre les deux dépôts était du même ordre de grandeur que quand les deux creusets contenaient la même solution. Dans la plupart des cas cette différence n'atteignait pas 0,1 mgr.; une fois seulement elle dépassait 0,2 mgr. La réaction au papier de tournesol était neutre, après comme avant le passage du courant.

Pour chaque détermination la quantité d'argent déposée était d'environ 1 gr. Après le passage du courant les creusets ont été traités de la façon prescrite et séchés dans un bain d'air vers 150°. Après refroidissement ils furent mis dans la cage de la balance et pesés le même jour ou le

lendemain matin. De petites parcelles d'argent, qui se détachaient parfois lors du lavage, étaient soigneusement recueillies et pesées. Nous laissions un deuxième dépôt se former sur le précédent, jusqu'à ce qu'il se fût déposé en tout 3 gr. au maximum; une seule fois seulement nous avons laissé se former un quatrième dépôt dans le creuset *B*. Nous enlevions alors la couche d'argent; dans les cas où l'argent se détachait par lavage nous ne laissions plus se former un nouveau dépôt avant d'avoir enlevé l'ancien. Cette exfoliation de l'argent s'observait plus souvent chez certaines solutions que chez d'autres; bien souvent elle n'avait pas lieu du tout. La quantité d'argent ainsi détachée n'était du reste pas grande; elle n'atteignait que quelques dixièmes de mgr. au plus, et nous avions toujours soin de n'en rien perdre pendant le lavage. Souvent la couche d'argent était tellement adhérente à la paroi de platine qu'elle ne se laissait enlever que par l'action de l'acide nitrique. Après enlèvement de la couche d'argent, les creusets étaient de nouveau traités à l'acide nitrique dilué et à l'éther, une manipulation qui garantissait la propreté absolue de la paroi de platine.

Détermination de l'intensité du courant.

Le courant provenait d'une batterie d'accumulateurs; le circuit contenait: diverses résistances, deux voltamètres, un commutateur et une des boussoles des tangentes. Les résistances et les voltamètres se trouvaient à une distance d'environ 8 m. des boussoles; de là partaient deux câbles enlacés qui se dirigeaient vers le commutateur, placé près d'une des lunettes. Du commutateur deux systèmes pareils de câbles se dirigeaient chacun vers une des boussoles des tangentes. Les courants d'aller et de retour étaient ainsi juxtaposés, sauf dans cette portion du circuit qui était formée par les résistances, les voltamètres et le commutateur; un examen spécial a appris que cette portion du circuit n'avait cependant pas d'influence notable sur les magnétomètres. A l'aide d'un galvanomètre sensible nous avons cherché avec soin s'il n'y avait pas de fuites dans les câbles enlacés ou dans d'autres parties du circuit; mais nous avons constaté que partout l'isolement était parfait.

D'une détermination à une autre l'intensité du courant variait entre 0,30 et 0,45 amp.; la quantité d'argent déposée dans les creusets était 1 gr. environ, c. à d. que la durée des expériences variait de 48 à 32 minutes. Les résistances étaient en partie des baguettes de charbon, pour une autre partie elles étaient métalliques. Nous avons d'abord pris une groupe de trois accumulateurs. L'intensité du courant était alors plus ou moins variable, car au commencement elle augmentait pendant le premier quart de la durée totale, après quoi elle diminuait régulièrement. Afin d'obtenir un courant plus constant nous avons, à partir de la détermination 7, fait usage d'un groupe de 5 accumulateurs et nous avons intercalé une plus grande résistance. Dans ces conditions les variations d'intensité étaient effectivement plus faibles. Dans certains cas l'allure de l'intensité était la même que tantôt; dans d'autres, au contraire, elle diminuait dès le commencement; dans les dernières déterminations (19—24) l'intensité diminuait un peu pendant les deux ou trois premières minutes, après quoi elle restait constante. Nous n'avons pas examiné à part jusqu'à quel point cette variabilité ou cette constance dépendaient du choix du groupe d'accumulateurs, — nous n'avons pas toujours employé les mêmes appareils —, et des resistances intercalées ou d'autres circonstances encore.

Une demi-minute après la fermeture du courant nous commencions par faire la lecture de l'écart des boussoles des tangentes, et nous répétions cette lecture toutes les minutes. Pendant que le courant traversait l'une des boussoles nous observions, à l'aide du magnétomètre de l'autre, les variations de la déclinaison. Au bout de $^1/_4$ et des $^3/_4$ de la durée totale de l'expérience, à partir du moment de la fermeture du courant, nous renversions le courant et pendant le temps très court que durait ce renversement un court circuit s'établissait de sorte que le courant ne traversait pas le galvanomètre; l'erreur qui en résulte est si faible qu'elle n'a aucune influence sur le résultat. L'influence de la commutation du courant dans la boussole sur la direction de l'aiguille de l'autre magnétomètre a été calculée et il en a été tenu compte de la manière décrite plus haut.

Les instants de l'ouverture et de la fermeture du courant ont été observés à l'aide d'un chronomètre donnant 120 coups à la minute; de jour en jour ce chronomètre était comparé avec une horloge astronomique dont la marche était exacte. En moyenne le chronomètre retardait de 2 sec. par jour. Pour toute la durée du 3 au 28 août 1903, la diffé-

rence était de $51^1/_2$ sec., soit 2,06 sec., par jour; 1 sec. du chronomètre équivalait donc à $1 + \frac{2,06}{24 \times 60 \times 60} = 1,000024$ sec. temps moyen.

Pour arriver à une valeur moyenne de H pendant toute la durée du passage du courant, nous avons déterminé cette grandeur avant et après le passage, et nous avons observé le localvariomètre de Kohlrausch afin de connaître les variations de l'intensité horizontale.

Dans les déterminations de H nous avons fait usage du troisième magnétomètre, dont il a déjà été question, pour observer les variations de la déclinaison. Comme deux observateurs ne pouvaient pas faire simultanément les lectures des différentes échelles, notamment celle du magnétomètre bifilaire, celles des magnétomètres sud et nord et celle du troisième magnétomètre, — un troisième observateur était placé près du localvariomètre —, nous avons d'abord fait la lecture du magnétomètre bifilaire, après que l'aimant y eût été placé et fût arrivé au repos; immédiatement après nous avons observé simultanément les deux magnétomètres nord et sud, et puis encore simultanément le magnétomètre nord et le troisième magnétomètre. Le changement de direction du magnétomètre nord donne la variation de la déclinaison dans l'intervalle, d'où résulte immédiatement la lecture du troisième magnétomètre à l'instant de la lecture simultanée des magnétomètres nord et sud. L'aimant fut ensuite renversé. Pour chaque détermination de H nous avons fait cinq groupes de lectures. Après la détermination l'aimant était enlevé et mis dans une boîte contenant de l'ouate pour éviter autant que possible les variations de température. Puis le courant était lancé dans les appareils, après quoi nous déterminions encore une fois H. Avant, après et entre les diverses déterminations nous observions simultanément les magnétomètres, dans le but de contrôler leur allure.

En haut du trépied en bois, à la hauteur de la poutrelle transversale supérieure, et en bas, à peu près au même niveau que la poutrelle inférieure et les boussoles des tangentes, nous avons pendu des thermomètres que nous observions au commencement et à la fin de la détermination. Les différences de température entre les thermomètres supérieur et inférieur, ainsi que les variations durant l'observation, étaient faibles. Nous avons pris la température initiale comme se rapportant à la première détermination de H et la température finale comme se rapportant à la seconde. La moyenne était la température pendant le passage du

courant. Nous avons encore pris la température du thermomètre supérieur comme celle de la poutrelle supérieure et la température du thermomètre inférieur comme celle de la poutrelle inférieure, des boussoles des tangentes et des échelles de lecture; comme température des fils de suspension du système bifilaire nous avons pris la moyenne entre ces deux indications.

A la fin de la détermination nous avons mesuré la distance des fils de cocon des magnétomètres, ainsi que les distances à l'échelle des magnétomètres sud, nord et bifilaire. Du reste nous regardions chaque fois quelle était la situation des bords de la tige du bifilaire (la tige fixée à la poutrelle transversale inférieure du magnétomètre bifilaire) sur l'échelle horizontale, afin de contrôler la distance de l'aimant aux magnétomètres. Aussi longtemps que nous ne faisions pas de déterminations de H, l'aimant du magnétomètre bifilaire était remplacé par un cylindre de laiton du même poids que l'aimant; de cette façon les fils de suspension éprouvaient continuellement la même tension.

Le variomètre d'intensité était installé dans un local où la température restait sensiblement constante. Afin d'éviter un échauffement de l'appareil par le rayonnement de l'observateur, la lecture ne s'opérait pas à l'aide de la petite lunette, fixée à un bras de l'appareil; une lunette spéciale avec échelle était placée à cet effet à une distance d'environ 2 m. L'échelle était en verre et transparente; elle était éclairée à l'aide d'une lampe à incandescence et d'un réflecteur.

Pendant les déterminations de H les lectures du variomètre étaient faites toutes les deux minutes, et entre ces déterminations toutes les cinq minutes. A côté de l'appareil se trouvait un thermomètre dont les indications étaient notées avant et après la détermination. La différence de température était faible, d'ordinaire une augmentation de 0°,1 environ. Le coefficient de température du variomètre avait été déterminé à l'avance: une élévation de température de 1° correspondait à une augmentation d'environ 0,00069 de la valeur de H.

L'angle de rotation Φ du cadre était de 17°; la distance à l'échelle A était de 203,8 cm.; il en résulte que, si δH est la variation de H et δv la variation correspondante de la lecture sur l'échelle, on a

$$\frac{\delta H}{H} = \frac{tg\,\Phi}{2A}\,\delta v = 0{,}00075\,\delta v.$$

Pour cette distance de l'échelle, une variation de température de 1°

correspond à une variation de lecture sur l'échelle de 0,92 cm. Nous avons pris la moyenne des lectures au variomètre faites pendant la Première détermination de H, pendant le passage du courant et pendant la Deuxième détermination de H; nous y avons apporté une correction pour la variation de température. Nous avons pris à cet effet la température initiale comme température de la Première détermination de H, la température finale comme correspondant à la Deuxième détermination, et la moyenne entre les deux comme température du variomètre pendant le passsage du courant. La Première détermination de H et les lectures au variomètre pendant cette Première détermination et pendant le passage du courant permettent de calculer la valeur de H pendant ce passage; nous avons opéré de même au moyen de la Deuxième détermination de H, et nous avons pris la moyenne entre les deux valeurs ainsi trouvées. Nous aurions d'ailleurs trouvé la même moyenne en n'apportant pas la correction pour la variation de température: nous avons toutefois fait la correction pour mieux juger du bon accord des deux valeurs trouvées pour H. Dans la plupart des cas la différence était moindre que $\frac{1}{9000}$ de la valeur; quelques fois elle atteignait $\frac{1}{6000}$ ou $\frac{1}{4500}$.

Je donnerai comme exemple la détermination n°. 1. Dans le tableau pour la Première détermination de H:

t_1 est la température du thermomètre supérieur,

t_2 „ „ inférieur, notées toutes deux au commencement des déterminations. Dans le Deuxième détermination elles ont la même signification mais ont été notées à la fin.

La première colonne fait connaître l'instant de la lecture au magnétomètre bifilaire; cette lecture est placée dans la deuxième colonne; les deux colonnes suivantes contiennent les lectures simultanées faites aux magnétomètres sud et nord; la cinquième et la sixième colonne font connaître les lectures simultanées au magnétomètre nord et au troisième magnétomètre (magn. 3). Dans la 7me colonne j'ai placé les lectures de la colonne 6, corrigées pour la variation de déclinaison entre les deux lectures du magnétomètre nord; de plus, à la 2e et la 4e des lectures ainsi corrigées ont encore été apportées des corrections de — 0,035 cm., rendues nécessaires par le changement de lecture du magn. 3 produit par le renversement de l'aimant du bifilaire. Enfin les colonnes 8 et 9 donnent les lectures des magnétomètres sud et nord, ramenées à la déclinaison des premières lectures.

Première détermination de H; $t_1 = 17°,4$, $t_2 = 17°,4$.

Instant	Magn. bif.	Magn. sud	Magn. nord (1)	Magn. nord (2)	Magn. 3	Magn. 3 réd.	Magn. sud, réd.	Magn. nord, réd.
3h38m	98,475	67,02	67,115	67,12	15,605	15,60	67,02	67,115
42	68,385	34,655	34,765	34,765	,675	,64	34,615	34,725
45	98,475	67,085	67,15	67,15	,655	,655	67,03	67,095
49	68,39	34,685	34,79	34,80	,695	,65	34,635	34,74
52	98,48	67,105	67,17	67,175	,69	,685	67,02	67,085
Deuxième détermination de H; $t_1 = 17°,2$, $t_2 = 17°,1$.								
4h38m	98,47	67,075	67,10	67,08	15,61	15,63	67,075	67,10
42	68,395	34,665	34,745	34,73	,675	,655	34,64	34,72
47	98,47	67,075	67,09	67,095	,63	,625	67,08	67,095
51	68,415	34,64	34,725	34,72	,65	,62	34,65	34,735
55	98,47	67,025	67,06	67,06	,595	,595	67,06	67,095

L'allure des magnétomètres est rendue claire par le tableau suivant. On ne doit pas perdre de vue que c'est dans cette détermination là que l'allure des magnétomètres a été surtout irrégulière. La première colonne donne l'instant de la lecture, la deuxième et la troisième font connaître les lectures simultanées des magnétomètres sud et nord; la quatrième et la cinquième les lectures simultanées du magnétomètre nord et du troisième magnétomètre; enfin, la sixième colonne contient l'indication du magn. 3 réduite à l'instant des lectures précédentes.

Allure des magnétomètres.

Instant	Magn. sud	Magn. nord (1)	Magn. nord (2)	Magn. 3	Magn. 3 réd.
3h33m	50,79	50,94	50,94	15,60	15,60
54	,895	51,02	51,02	,695	,695
4h32	,86	50,955	50,96	,68	,685
57	,795	50,87	50,87	,59	,59

Les lectures au variomètre ont donné

Première détermination de H; $t = 15°,7$		Passage du courant		Deuxième détermination de H; $t = 15°,9$	
$3^h 38^m$	75,51	$3^h 59^m$	75,47	$4^h 38^m$	75,21
40	,52	$4^h 04$	,47	40	,05
42	,53	09	,43	42	,23
44	,42	14	,48	44	,20
46	,50	19	,41	46	,11
48	,53	24	,31	48	,00
50	,50	29	,34	50	74,94
52	,50			52	75,01
				54	,10

Il résulte de là:

Première détermination de H.

Ecart magn. bif.: $98,477 - 68,388 + 0,004 = 30,093$ cm.
„ „ sud: $67,023 - 34,625 + 0,013 = 32,411$ cm.
„ „ nord: $67,098 - 34,732 + 0,009 = 32,375$ cm.

Les nombres 0,004, 0,013 et 0,009 sont des corrections apportées à la longueur de l'échelle et déterminées par comparaison avec le mètre étalon.

Deuxième détermination de H.

Ecart magn. bif.: $98,470 - 68,405 + 0,004 = 30,069$ cm.
„ „ sud: $67,072 + 34,645 + 0,013 = 32,440$ cm.
„ „ nord: $67,097 - 34,728 + 0,009 = 32,378$ cm.

Daus la mesure des distances à l'échelle, la somme des lectures sur les réglettes était:

bifilaire: 16,59 cm., sud: 10,65 cm., nord: 10,71 cm,

de sorte que la distance à l'échelle était:

bifilaire: $300{,}97 + 16{,}59 = 317{,}56$ cm.
sud: $303{,}49 + 10{,}65 = 314{,}14$ cm.
nord: $303{,}51 + 10{,}71 = 314{,}22$ cm.

On déduit de là les angles de déviation suivants:

Première détermination de H.

$$\alpha = 1°21'23'',1 \qquad \phi_s = 1°28'35'',6 \qquad \phi_n = 1°28'28'',4$$

Deuxième détermination de H.

$$\alpha = 1°21'19'',1 \qquad \phi_s = 1°28'40'',3 \qquad \phi_n = 1°28'28'',9.$$

Les positions des fils de cocon des magnétomètres et du milieu de la tige du bifilaire sur l'échelle horizontale étaient, à 17°:

sud: 90,30 cm., nord: 89,69 cm., tige du bifilaire: 0,28 cm. sud du 0.

A 16° nous avons trouvé pour longueur des parties suivantes de l'échelle horizontale:

$$0 - 90 \text{ sud} = 90{,}0136 \text{ cm.}$$
$$0 - 90 \text{ nord} = 90{,}0058 \text{ cm.}$$

L'axe de l'aimant était à 0,05 cm. au sud de l'axe de la tige du bifilaire, et la dilatation de 90 cm. de verre est de 0,0007 cm. par degré.

La distance des milieux des aiguilles était égale à celle des fils de cocon + 0,008 cm.; si nous ajoutons cette différence par moitié à chacune des deux grandeurs a_s et a_n, nous trouvons, puisque l'axe de l'aimant est à 0,05 cm. au sud de l'axe de la tige du bifilaire, et en tenant compte de la correction pour la dilatation de l'échelle:

$$a_s = 90{,}30 - 0{,}28 - 0{,}05 + 0{,}004 + 0{,}0143 = 89{,}988 \text{ cm.}$$
$$a_n = 89{,}69 + 0{,}28 + 0{,}05 + 0{,}004 + 0{,}0065 = 90{,}031 \text{ cm.}$$

La valeur de D, aussi bien pour la Première détermination de H ($t_s = 17°{,}4$, $t_m = 17°{,}4$) que pour la Deuxième ($t_s = 17°{,}1$, $t_m = 17°{,}2$), est:

$$D = 26502.$$

Nous avons donc:

Première détermination de H.

$$V_s = \sqrt{\frac{D\,tg\,\alpha}{a_s^3\,tg\,\phi_s}} = 0{,}18278; \quad V_n = \sqrt{\frac{D\,tg\,\alpha}{a_n^3\,tg\,\phi_n}} = 0{,}18277,$$

d'où

$$C_s V_s = 0{,}99530 \times 0{,}18278 = 0{,}18192$$
$$C_n V_n = 0{,}99527 \times 0{,}18277 = 0{,}18191$$

Moyenne $H_1 = 0{,}18191$

Deuxième détermination de H.

$V_s = 0{,}18263$; $C_s V_s = 0{,}18177$
$V_n = 0{,}18269$; $C_n V_n = 0{,}18183$

Moyenne $H_2 = 0{,}18180$

Les moyennes lectures du localvariomètre sont:

Première détermination de H; $t = 15°{,}7$	Courant; $t = 15°{,}8$	Deuxième détermination de H; $t = 15°{,}9$
75,50 cm.	75,42 cm.	75,09 cm.

ou bien, après réduction à 15°,7,

75,50 cm.	75,33 cm.	74,91 cm.

Il en résulte, comme moyenne valeur de H pendant le passage du courant:

$$H_c = H_1 (1 - 0{,}00075 \times 0{,}17) = 0{,}99987\, H_1 = 0{,}18189$$
$$H_c = H_2 (1 + 0{,}00075 \times 0{,}42) = 1{,}00032\, H_2 = 0{,}18185$$

Moyenne $= 0{,}18187$

Comme le courant était lancé dans la boussole nord, il vient:

$$H_n = f_n H_c = 0{,}99986 \times 0{,}18187 = \underline{0{,}18185.}$$

Le courant fut fermé à $3^h 55^m 30^s$ et ouvert à $4^h 31^m 30^s$; il fut renversé dans la boussole des tangentes entre $4^h 4^m$ et $4^h 5^m$ ainsi que entre $4^h 22^m$ et $4^h 23^m$. La durée du courant a donc été de $2160 \times 1{,}000024 = 2160{,}05$ sec. Le magnétomètre sud indiquait les variations de la déclinaison. Le tableau suivant fait connaître les lectures aux magnétomètres sud et nord; puis viennent les lectures au magnétomètre nord, réduites à la déclinaison de la première lecture.

Courant traversant la boussole nord.

Instant	Magn. sud	Magn. nord	M. nord, réd.	Instant	Magn. sud	Magn. nord	M. nord, réd.
$3^h 56^m$	50,865	92,15	92,15	$4^h 05$	50,95	9,66	9,575
57	,875	,25	,24	06	,94	,665	,59
58	,885	,35	,33	07	,935	,67	,60
59	,885	,425	,405	08	,90	,64	,605
$4^h 00$	,89	,46	,435	09	,905	,66	,62
01	,895	,48	,45	10	,915	,68	,63
02	,89	,47	,445	11	,92	,69	,635
03	,89	,46	,435	12	,965	,75	,65
04	,89	,46	,435	13	,97	,78	,675
				14	,98	,80	,685
$4^h 23^m$	50,91	92,26	92,215	15	,98	,81	,695
24	,905	,25	,21	16	,98	,82	,705
25	,90	,23	,195	17	,975	,825	,715
26	,89	,20	,175	18	,98	,845	,73
27	,865	,165	,165	19	,985	,86	,74
28	,885	,17	,15	20	,985	,87	,75
29	,84	,115	,14	21	,975	,87	,76
30	,83	,09	,125	22	,98	,88	,765
31	,825	,08	,12				

Le premier groupe se rapporte à une des deux directions du courant, le second à l'autre direction.

On déduit de là comme:

moyenne lecture pour l'une des deux directions du courant:

$$\tfrac{1}{2}(92{,}3694 + 92{,}1661) = 92{,}2678$$

pour l'autre: 9,6736;

l'écart est donc: $92{,}2678 - 9{,}6736 = 82{,}594$ cm.

A cet écart on doit ajouter une correction de — 0,063 cm. pour le changement de direction du magnétomètre sud, par suite de la commutation du courant dans la boussole nord, et une autre de + 0,001 cm. pour la longueur de l'échelle. Il vient ainsi $82{,}594 - 0{,}063 + 0{,}001 = 82{,}532$ cm. On en déduit l'angle de déviation:

$$\omega_n = 3°44'27'',0.$$

La moyenne température de la boussole étant 17°,3, on a

$$i_n = 3{,}2869\, H_n (1 + 0{,}0028 \sin^2 \omega_n)\, tg\, \omega_n = 0{,}039082.$$

Comme durée du passage du courant nous avons trouvé $t = 2160{,}05$ sec.; donc

$$it = 84{,}417.$$

Les creusets employés dans les voltamètres étaient B et I. Chacun d'eux portait déjà un dépôt d'environ 1 gr. d'argent, provenant d'une détermination antérieure, qui n'a pas été comptée parmi les déterminations définitives parce que l'intensité du courant correspondante n'était pas connue avec une précision suffisante. Le liquide était le même dans les deux creusets; nous l'avions obtenu en dissolvant 20 gr. de nitrate d'argent cristallisé de Merck dans 100 cm³. d'eau; il avait été préparé le jour précédent. Le poids du dépôt, auquel nous avons apporté une correction de — 0,03 mgr. pour la pesée dans l'air, était

pour B:	0,94411 gr.
„ I:	0,94422 gr.
Moyenne $p =$	0,94417 gr.

Nous déduisons de là la valeur suivante pour l'équivalent électrochimique de l'argent:

$$a = \frac{p}{it} = \frac{0{,}94417}{84{,}417} = \underline{0{,}011185.}$$

Les tableaux suivants donnent un aperçu des diverses déterminations. Toutes les grandeurs sont exprimées en unités C. G. S.

Le tableau 1 fait connaître les grandeurs servant à la détermination de l'intensité horizontale du magnétisme terrestre avant et après chaque passage du courant. La colonne 1 donne le numéro de la détermination; les colonnes 2 et 3 donnent les distances du milieu de l'aimant aux milieux des aiguilles sud et nord; les colonnes 4, 5 et 6 les distances à l'échelle du bifilaire et des magnétomètres sud et nord; les colonnes 7 et 8 les températures supérieure t_1 et inférieure t_2; les colonnes 9, 10 et 11 les écarts du bifilaire et des magnétomètres sud et nord, produits par le renversement de l'aimant; les colonnes 12 et 13 les valeurs de l'intensité horizontale $C_s V_s$ et $C_n V_n$ déduites, l'une du bifilaire et du magnétomètre sud, l'autre du bifilaire et du magnétomètre nord; enfin la colonne 14 contient la moyenne des deux dernières valeurs.

Tableau I.

Numéro	a_s	a_n	Distance échelle-bifilaire	Distance échelle-magn. sud	Distance échelle-magn. nord	t_1	t_2	Ecart bifilaire	Ecart sud	Ecart nord	$C_s V_s$	$C_n V_n$	H
1	89,988	90,031	317,56	314,14	314,22	17°,4	17°,4	30,093	32,411	32,375	0,18192	0,18191	0,18191
						17 ,2	17 ,1	30,069	32,440	32,378	0,18177	0,18183	0,18180
2	89,973	90,036	317,56	314,14	314,21	17 ,5	17 ,4	30,085	32,418	32,365	0,18192	0,18189	0,18190
						17 ,4	17 ,2	30,122	32,402	32,351	0,18207	0,18204	0,18205
3	89,974	90,041	317,53	314,18	314,205	17 ,2	17 ,5	30,029	32,513	32,433	0,18150	0,18152	0,18151
						17 ,8	17 ,8	30,037	32,485	32,422	0,18160	0,18158	0,18159
4	89,985	90,027	317,51	314,195	314,215	16 ,9	16 ,6	30,037	32,507	32,437	0,18152	0,18159	0,18155
						17 ,4	17 ,1	30,037	32,484	32,419	0,18158	0,18164	0,18161
5	89,984	90,021	317,52	314,185	314,215	17 ,4	17 ,0	30,033	32,482	32,427	0,18157	0,18162	0,18159
						18 ,0	17 ,5	30,045	32,486	32,427	0,18159	0,18165	0,18162
6	89,985	90,027	317,505	314,185	314,225	17 ,0	16 ,7	30,042	32,472	32,464	0,18163	0,18164	0,18163
						17 ,9	17 ,3	30,052	32,425	32,412	0,18168	0,18170	0,18169

Tableau I. (*Suite.*)

Numéro	a_s	a_n	Distance échelle-bifilaire	Distance échelle-magn. sud	Distance échelle-magn. nord	t_1	t_2	Ecart bifilaire	Ecart sud	Ecart nord	$C_s V_s$	$C_n V_n$	H
7	89,989	90,021	317,505	314,205	314,215	18°,3	18°,0	30,017	32,470	32,428	0,18156	0,18157	0,18156
						18 ,2	18 ,0	30,046	32,449	32,402	0,18170	0,18173	0,18172
8	89,989	90,021	317,505	314,205	314,215	18 ,4	18 ,0	30,094	32,393	32,346	0,18201	0,18204	0,18202
						18 ,4	18 ,3	30,088	32,396	32,348	0,18198	0,18201	0,18200
9	89,999	90,017	317,535	314,215	314,215	18 ,9	18 ,1	30,072	32,400	32,376	0,18188	0,18189	0,18189
						19 ,0	18 ,5	30,103	32,368	32,336	0,18207	0,18209	0,18208
10	89,984	90,026	317,50	314,22	314,21	17 ,6	17 ,5	30,017	32,487	32,451	0,18153	0,18149	0,18151
						18 ,0	17 ,8	30,054	32,436	32,407	0,18178	0,18173	0,18175
11	89,990	90,017	317,495	314,21	314,205	18 ,0	17 ,5	30,011	32,493	32,458	0,18147	0,18148	0,18148
						18 ,8	18 ,3	30,071	32,427	32,401	0,18184	0,18180	0,18182
12	89,980	90,037	317,495	314,20	314,205	18 ,5	18 ,0	30,019	32,467	32,446	0,18160	0,18148	0,18154
						19 ,5	18 ,8	30,035	32,445	32,428	0,18171	0,18158	0,18164
13	89,995	90,028	317,49	314,205	314,21	20 ,0	19 ,5	30,020	32,449	32,411	0,18161	0,18161	0,18161
						20 ,3	19 ,8	30,028	32,427	32,401	0,18170	0,18167	0,18168
14	90,004	90,036	317,505	314,205	314,22	17 ,3	17 ,0	30,088	32,396	32,389	0,18193	0,18185	0,18189
						[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]

15	90,001	90,036	317,51	314,20	314,21	16,8	16,7	30,077	32,419	32,409	0,18184	0,18176	0,18180
16	89,988	90,035	317,515	314,20	314,205	18,0	17,2	30,087	32,396	32,376	0,18197	0,18188	0,18193
						19,1	18,0	30,103	32,372	32,346	0,18209	0,18201	0,18205
17	89,989	90,026	317,495	314,18	314,205	16,7	16,5	30,052	32,453	32,431	0,18170	0,18165	0,18168
						17,0	16,9	30,059	32,454	32,420	0,18173	0,18171	0,18172
18	89,998	90,021	317,495	314,195	314,21	16,5	16,1	29,963	32,557	32,549	0,18112	0,18107	0,18110
						17,0	16,8	30,019	32,484	32,479	0,18149	0,18143	0,18146
19	89,988	90,011	317,505	314,185	314,205	16,8	16,5	30,020	32,502	32,470	0,18147	0,18149	0,18148
						17,3	17,0	30,040	32,467	32,440	0,18163	0,18163	0,18163
20	89,988	90,011	317,505	314,185	314,205	17,2	17,0	30,081	32,422	32,393	0,18188	0,18189	0,18189
						17,6	17,3	30,097	32,411	32,375	0,18196	0,18199	0,18198
21	89,989	90,011	317,515	314,175	314,205	17,0	16,7	30,042	32,468	32,437	0,18163	0,18165	0,18164
						17,6	17,0	30,045	32,467	32,436	0,18164	0,18166	0,18165
22	89,994	90,011	317,48	314,18	314,205	17,6	17,0	30,012	32,489	32,470	0,18147	0,18148	0,18147
						17,6	17,1	30,014	32,477	32,454	0,18151	0,18153	0,18152
23	89,992	90,011	317,48	314,18	314,21	16,7	16,5	30,025	32,488	32,457	0,18152	0,18155	0,18153
						17,8	17,2	30,055	32,461	32,427	0,18169	0,18173	0,18171
24	89,992	90,011	317,48	314,18	314,21	20,5	18,9	30,055	32,424	32,407	0,18180	0,18186	0,18183
						18,9	18,9	30,069	32,407	32,371	0,18189	0,18193	0,18191

Tableau I. (*Suite.*)

Numéro	a_s	a_n	Distance échelle-bifilaire	Distance échelle-magn. sud	Distance échelle-magn. nord	t_1	t_2	Ecart bifilaire	Ecart sud	Ecart nord	$C_s V_s$	$C_n V_n$	H
7	89,989	90,021	317,505	314,205	314,215	18°,3	18°,0	30,017	32,470	32,428	0,18156	0,18157	0,18156
						18 ,2	18 ,0	30,046	32,449	32,402	0,18170	0,18173	0,18172
8	89,989	90,021	317,505	314,205	314,215	18 ,4	18 ,0	30,094	32,393	32,346	0,18201	0,18204	0,18202
						18 ,4	18 ,3	30,088	32,396	32,348	0,18198	0,18201	0,18200
9	89,999	90,017	317,535	314,215	314,215	18 ,9	18 ,1	30,072	32,400	32,376	0,18188	0,18189	0,18189
						19 ,0	18 ,5	30,103	32,368	32,336	0,18207	0,18209	0,18208
10	89,984	90,026	317.50	314,22	314,21	17 ,6	17 ,5	30,017	32,487	32,451	0,18153	0,18149	0,18151
						18 ,0	17 ,8	30,054	32,436	32,407	0,18178	0,18173	0,18175
11	89,990	90,017	317,195	314,21	314,205	18 ,0	17 ,5	30,011	32,493	32,458	0,18147	0,18148	0,18148
						18 ,8	18 ,3	30,071	32,427	32,101	0,18184	0,18180	0,18182
12	89,980	90,037	317,495	314,20	314,205	18 ,5	18 ,0	30,019	32,467	32,416	0,18160	0,18148	0,18154
						19 ,5	18 ,8	30,035	32,445	32,128	0,18171	0,18158	0,18161
13	89,995	90,028	317,49	314,205	314,21	20 ,0	19 ,5	30,020	32,449	32,411	0,18161	0,18161	0,18161
						20 ,3	19 ,8	30,028	32,127	32,101	0,18170	0,18167	0,18168
14	90,001	90,036	317,505	314,205	314,22	17 ,3	17 ,0	30,088	32,396	32,389	0,18193	0,18185	0,18189
						17 ,6	17 ,4	30,092	32,382	32,381	0,18198	0,18188	0,18193
15	90,001	90,036	317,51	314,20	314,21	16 ,3	16 ,2	30,065	32,449	32,4[illegible]	0,18172	0,18166	0,18169
						16 ,8	16 ,7	30,077	32,419	32,409	0,18181	0,18176	0,18180
16	89,988	90,035	317,515	314,20	314,205	18 ,0	17 ,2	30,087	32,396	32,376	0,18197	0,18188	0,18193
						19 ,1	18 ,0	30,103	32,372	32,316	0,18209	0,18201	0,18205
17	89,989	90,026	317,195	314,18	314,205	16 ,7	16 ,5	30,052	32,453	32,431	0,18170	0,18165	0,18168
						17 ,0	16 ,9	30,059	32,454	32,420	0,18173	0,18171	0,18172
18	89,998	90,021	317,495	314,195	314,21	16 ,5	16 ,1	29,963	32,557	32,549	0,18112	0,18107	0,18110
						17 ,0	16 ,8	30,019	32,481	32,479	0,18149	0,18113	0,18116
19	89,988	90,011	317,505	314,185	314,205	16 ,8	16 ,5	30,020	32,502	32,470	0,18117	0,18149	0,18148
						17 ,3	17 ,0	30,040	32,167	32,140	0,18163	0,18163	0,18163
20	89,988	90,011	317,505	314,185	314,205	17 ,2	17 ,0	30,081	32,122	32,393	0,18188	0,18189	0,18189
						17 ,6	17 ,3	30,097	32,411	32,375	0,18196	0,18199	0,18198
21	89,989	90,011	317.515	314,175	314,205	17 ,0	16 ,7	30,042	32,168	32,137	0,18163	0,18165	0,18164
						17 ,6	17 ,0	30,045	32,467	32,136	0,18161	0,18166	0,18165
22	89,991	90,011	317,18	314,18	314,205	17 ,6	17 ,0	30,012	32,189	32,470	0,18117	0,18148	0,18147
						17 ,6	17 ,1	30,011	32,477	32,454	0,18151	0,18153	0,18152
23	89,992	90,011	317,48	314,18	314,21	16 ,7	16 ,5	30,025	32,488	32,457	0,18152	0,18155	0,18153
						17 ,8	17 ,2	30,055	32,161	32,127	0,18169	0,18173	0,18171
24	89,992	90,011	317,48	314,18	314,21	20 ,5	18 ,9	30,055	32,121	32,107	0,18180	0,18186	0,18183
						18 ,9	18 ,9	30,069	32,407	32,371	0,18189	0,18193	0,18191

Tableau II.

Numéro	H	Moyenne position du variomètre	Temp.	Moyenne position du variomètre pendant le passage du courant	Positions réduites du variomètre		Hc	Moyenne valeur de Hc
1	0,18191 0,18180	75,50 75,09	15°,7 15 ,9	75,42	75,50 74,91	75,33	0,18189 0,18185	0,18187
2	0,18190 0,18205	75,83 77,15	15 ,9 16 ,1	75,95	75,83 76,97	75,86	0,18191 0,18190	0,18191
3	0,18151 0,18159	72,83 73,42	15 ,8 15 ,9	73,30	72,83 73,33	73,25	0,18157 0,18158	0,18158
4	0,18155 0,18161	72,68 73,28	15 ,6 15 ,75	72,66	72,68 73,14	72,59	0,18154 0,18154	0,18154
5	0,18159 0,18162	73,01 73,57	15 ,55 15 ,7	73,24	73,01 73,43	73,17	0,18161 0,18159	0,18160
6	0,18163 0,18169	73,26 73,90	15 ,5 15 ,6	73,27	73,26 73,81	73,22	0,18163 0,18161	0,18162
7	0,18156 0,18172	72,66 73,88	15 ,5 15 ,6	73,17	72,66 73,79	73,12	0,18163 0,18162	0,18162
8	0,18202 0,18200	76,15 76,17	15 ,6 15 ,65	76,46	76,15 76,12	76,44	0,18206 0,18204	0,18205
9	0,18189 0,18208	74,89 76,66	15 ,6 15 ,6	75,38	74,89 76,66	75,38	0,18195 0,18191	0,18193
10	0,18151 0,18175	72,29 73,98	15 ,45 15 ,6	73,02	72,29 73,84	72,95	0,18160 0,18163	0,18162
11	0,18148 0,18182	71,95 74,57	15 ,45 15 ,6	73,26	71,95 74,43	73,19	0,18165 0,18165	0,18165
12	0,18154 0,18164	72,45 73,61	15 ,4 15 ,65	72,97	72,45 73,38	72,86	0,18159 0,18157	0,18158

Tableau II. (*Suite.*)

Numéro	*H*	Moyenne position du variomètre	Temp.	Moyenne position du variomètre pendant le passage du courant	Positions réduites du variomètre		*Hc*	Moyenne valeur de *Hc*
13	0,18161 0,18168	73,32 73,75	15°,7 15 ,8	73,59	73,32 73,66	73,54	0,18164 0,18167	0,18165
14	0,18189 0,18193	75,10 75,46	15 ,6 15 ,7	75,26	75,10 75,37	75,21	0,18190 0,18191	0,18191
15	0,18169 0,18180	73,76 74,76	15 ,5 15 ,7	74,10	73,76 74,58	74,01	0,18172 0,18172	0,18172
16	0,18193 0,18205	75,14 75,91	15 ,5 15 ,6	75,71	75,14 75,82	75,66	0,18200 0,18203	0,18201
17	0,18168 0,18172	73,72 74,07	15 ,35 15 ,5	73,59	73,72 74,93	73,52	0,18165 0,18166	0,18166
18	0,18110 0,18146	69,10 71,76	15 ,3 15 ,4	70,33	69,10 71,67	70,28	0,18125 0,18127	0,18126
19	0,18148 0,18163	71,73 72,90	15 ,25 15 ,35	72,58	71,73 72,81	72,53	0,18159 0,18159	0,18159
20	0,18189 0,18198	74,39 75,29	15 ,2 15 ,4	75,01	74,39 75,11	74,92	0,18196 0,18195	0,18195
21	0,18164 0,18165	72,68 72,95	15 ,2 15 ,4	72,85	72,68 72,77	72,76	0,18165 0,18165	0,18165
22	0,18147 0,18152	71,46 71,84	15 ,2 15 ,35	71,05	71,46 71,70	70,98	0,18141 0,18142	0,18141
23	0,18153 0,18171	72,08 73,10	15 ,3 15 ,4	72,81	72,08 73,01	72,76	0,18163 0,18167	0,18165
24	0,18183 0,18191	74,14 75,01	15 ,3 15 ,45	75,13	74,14 74,87	75,06	0,18195 0,18193	0,18194

Tableau III.

Numéro	Boussole	H_s (resp. H_n)	Temp.	Ecart boussole	ω	i
1	*N*	0,18185	17°,3	82,532	3°44′27″,0	0,039082
2	*S*	0,18187	17 ,3	93,731	4°14′33″,1	0,043461
3	*N*	0,18155	17 ,7	88,165	3°59′35″,6	0,041657
4	*S*	0,18150	16 ,9	90,111	4° 4′49″,0	0,041709
5	*S*	0,18156	17 ,3	97,437	4°24′25″,7	0,045079
6	*N*	0,18160	17 ,0	96,325	4°21′25″,4	0,045479
7	*S*	0,18158	18 ,0	84,829	3°50′38″,2	0,039305
8	*S*	0,18201	18 ,2	82,083	3°43′15″,0	0,038132
9	*N*	0,18190	18 ,3	81,452	3°41′33″,0	0,038586
10	*N*	0,18159	17 ,7	81,979	3°42′58″,2	0,038768
11	*S*	0,18161	17 ,9	68,158	3° 5′42″,2	0,031635
12	*N*	0,18156	18 ,4	76,665	3°28′40″,0	0,036269
13	*S*	0,18161	19 ,7	79,024	3°35′ 1″,2	0,036642
14	*N*	0,18188	17 ,2	65,189	2°57′39″,8	0,030923
15	*N*	0,18170	16 ,5	65,016	2°57′12″,2	0,030811
16	*S*	0,18197	17 ,6	65,099	2°57′25″,9	0,030282
17	*N*	0,18163	16 ,7	85,943	3°53′37″,6	0,040635
18	*S*	0,18123	16 ,5	93,376	4°13′33″,4	0,043138
19	*S*	0,18155	16 ,8	72,182	3°16′35″,1	0,033480
20	*S*	0,18191	17 ,2	80,701	3°39′33″,0	0,037477
21	*N*	0,18162	16 ,9	82,504	3°44′23″,0	0,039021
22	*N*	0,18139	17 ,1	74,525	3°22′53″,6	0,035229
23	*N*	0,18162	16 ,9	78,890	3°34′39″,4	0,037325
24	*S*	0,18190	18 ,9	81,136	3°40′43″,6	0,037676

Tableau IV.

Numéro	Numéro d'ordre du dépôt	Dépôt dans *B*	Dépôt dans I	Dépôt dans II	Dépôt moyen
1	*b*	0,94411	0,94422		0,94417
2	*a*	1,05023		1,05005	1,05014
3	*b*	1,00650		1,00643	1,00647
4	*a*	1,00755	1,00764		1,00759
5	*a*	0,96808		0,96790	0,96799
6	*a*	0,97656	0,97657		0,97657
7	*a*	1,05480		1,05473	1,05477
8	*b*	1,02350		1,02358	1,02354
9	*a*	1,03565	1,03565		1,03565
10	*b*	1,04002	1,04012		1,04007
11	*d, a*	1,01905		1,01885	1,01895
12	*a*	1,07056	1,07039		1,07048
13	*b*	0,98344	0,98326		0,98335
14	*a*	0,99595	0,99586		0,99591
15	*b*	0,99252	0,99243		0,99248
16	*a*	0,97513		0,97489	0,97501
17	*a*	0,98137	0,98134		0,98136
18	*c*	1,04182	1,04180		1,04181
19	*a*	0,98852		0,98845	0,98849
20	*b*	1,00567		1,00562	1,00565
21	*c*	1,04694		1,04696	1,04695
22	*a*	1,04005		1,03989	1,03997
23	*b*	1,00158		1,00165	1,00162
24	*c*	1,01099		1,01113	1,01106

Tableau V.

Numéro	*i*	*t*	*it*	*p*	*a* boussole nord	*a* boussole sud
1	0,039082	2160,05	84,417	0,94417	0,011185	
2	0,043461	2160,05	93,878	1,05014		0,011186
3	0,041657	2160,05	89,980	1,00647	0,011185	
4	0,041709	2160,05	90,093	1,00759		0,011184
5	0,045079	1920,05	86,552	0,96799		0,011184
6	0,045479	1920,05	87,322	0,97657	0,011184	
7	0,039305	2400,06	94,334	1,05477		0,011181
8	0,038132	2400,06	91,518	1,02354		0,011184
9	0,038586	2400,06	92,608	1,03565	0,011183	
10	0,038768	2400,06	93,045	1,04007	0,011178	
11	0,031635	2880,07	91,110	1,01895		0,011184
12	0,036269	2640,06	95,753	1,07048	0,011180	
13	0,036642	2400,06	87,942	0,98335		0,011182
14	0,030923	2880,07	89,060	0,99591	0,011183	
15	0,030811	2880,07	88,738	0,99248	0,011184	
16	0,030282	2880,07	87,214	0,97501		0,011179
17	0,040635	2160,05	87,772	0,98136	0,011181	
18	0,043138	2160,05	93,180	1,04181		0,011181
19	0,033480	2640,06	88,390	0,98849		0,011184
20	0,037477	2400,06	89,946	1,00565		0,011181
21	0,039021	2400,06	93,653	1,04695	0,011179	
22	0,035229	2640,06	93,006	1,03997	0,011182	
23	0,037325	2400,06	89,582	1,00162	0,011181	
24	0,037676	2400,06	90,426	1,01106		0,011181
				Moyenne	0,0111826	0,0111821
				Erreur moyenne ±	0,00000058	0,00000067

Dans le tableau II, nous avons déduit de ces déterminations et de l'allure du variomètre d'intensité les valeurs de H pendant le passage du courant. La colonne 2 contient les valeurs de l'intensité horizontale pendant la Première et la Deuxième détermination de H; la colonne 3 la position moyenne du variomètre pendant la Première et la Deuxième détermination de H; la colonne 4 la température au commencement et à la fin de la détermination; la colonne 5 la position moyenne du variomètre pendant le passage du courant; les colonnes 6 et 7 les positions du variomètre réduites à la température initiale de la détermination; la colonne 8 la valeur H_c de H pendant le passage du courant, déduite des déterminations de H et des lectures au variomètre; enfin la colonne 9 la moyenne des deux valeurs précédentes.

Dans le tableau III nous avons déduit l'intensité du courant. La colonne 2 fait connaître la boussole qui a été traversée par le courant; la colonne 3 la valeur moyenne H pendant le passage du courant, à l'endroit où sont placés les magnétomètres; la colonne 4 la température moyenne pendant le passage du courant; la colonne 5 l'écart de la boussole; la colonne 6 la déviation ω de l'aiguille de sa position d'équilibre; la colonne 7 l'intensité de courant i.

Le tableau IV donne un aperçu des dépôts. La colonne 2 donne le numéro d'ordre du dépôt: a signifie que le dépôt s'est produit sur le platine, b qu'il s'est produit quand il y avait déjà 1 gr. environ d'argent dans le creuset, c qu'il y avait déjà 2 gr. d'argent, etc.; la colonne 3 donne le dépôt dans le creuset B; les colonnes 4 et 5 les dépôts dans le creuset I ou II, employé en même temps que B; la colonne 6 le moyen dépôt.

Dans le tableau V la colonne 2 donne l'intensité de courant i, la colonne 3 la durée t du passage du courant; la colonne 4 le produit it; la colonne 5 le moyen dépôt p; les colonnes 6 et 7 les valeurs de l'équivalent électrochimique de l'argent a, déduites de la boussole nord (col. 6) et de la boussole sud (col. 7).

Les valeurs déduites des deux boussoles pour l'équivalent électrochimique a ne diffèrent pas même de $\frac{1}{20.000}$. Comme moyenne des 24 déterminations il vient:

$$\underline{a = \mathbf{0{,}0111823}} \pm 0{,}0000004 \text{ (e. m.)}$$

Eu égard au bon accord entre les diverses mesures, il nous semble

qu'il est permis de considérer cette valeur comme exacte à moins de $\frac{1}{10.000}$ près, — la forme des voltamètres étant celle que nous avons choisie.

Influence de la forme et de la manipulation du voltamètre sur l'équivalent électrochimique.

Dans leurs recherches sur le voltamètre à argent [1]), MM. Richards, Collins et Heimrod sont arrivés à cette conclusion, que beaucoup des irrégularités, trouvées par divers observateurs dans l'emploi du voltamètre à argent, sont occasionnées par des actions qui s'opèrent à l'anode. Ils présument qu'il se forme à l'anode des ions complexes qui, avec la solution concentrée formée autour de l'anode par l'électrolyse, se rendent vers la cathode, où ils abandonnent leur charge et produisent un dépôt plus lourd que le dépôt normal. Un moyen de se mettre à l'abri de ces troubles consiste à empêcher que les produits qui se forment à l'anode n'arrivent jusqu'à la cathode. Dans ce but, M. Richards et ses collaborateurs se sont servis de petits cylindres en terre poreuse, dont ils ont entouré l'anode. Au moyen d'une pipette ou d'un siphon, ils font en sorte qu'à l'intérieur du vase poreux le liquide reste à un niveau moins élevé qu'à l'extérieur, ce qui empêche le liquide anodique d'atteindre la cathode.

Ils ont comparé avec un pareil voltamètre à vase poreux, entre autres:

1°. un voltamètre dont l'anode était enveloppée de papier à filtre et dont la cathode avait la forme d'un creuset;

2°. un voltamètre comme celui dont s'est servi Lord Rayleigh, dont l'anode était une plaque d'argent enveloppée de papier à filtre et la cathode une capsule en platine peu profonde.

Dans leur première communication, ils ont donné comme résultat de leurs recherches que le voltamètre à vase poreux donne un dépôt moindre de 0,082 % en moyenne que les deux autres voltamètres.

---

[1]) T. W. Richards, E. Collins et G. W. Heimrod. *Proc. Am. Acad.*, 35, 123, 1899.

T. W. Richards et G. W. Heimrod. *Proc. Am. Acad.*, 37, 415, 1902.

Dans la deuxième communication, ils ont publié de nouvelles expériences et donné encore des comparaisons du voltamètre à vase poreux avec d'autres formes, où le liquide anodique n'arrive pas à la cathode. Ces recherches ont fait voir que les derniers voltamètres fournissent le même dépôt, mais pour la différence entre le voltamètre à vase poreux et le voltamètre à papier à filtre ils trouvent une valeur beaucoup plus petite que d'abord, notamment en moyenne 0,03 à 0,04 % d'argent en moins dans le voltamètre à vase poreux.

Cette différence de 0,04 à 0,05 % entre les deux séries de déterminations, une différence que M. Richards et ses collaborateurs mettent surtout sur le compte du voltamètre à papier, est plus grande que nous ne nous y serions attendus d'après l'expérience que nous avons nous-mêmes acquise. C'est pour cette raison, et aussi dans le but de déterminer quelle est la correction que l'on devrait apporter à notre valeur de l'équivalent électrochimique de l'argent pour le cas où l'on se sert d'un voltamètre à vase poreux, que j'ai fait quelques déterminations comparatives au moyen du voltamètre à vase poreux et du voltamètre à gousse dont nous avons fait usage.

Dans ces expériences, j'ai donné aux voltamètres à gousse la même forme que dans les déterminations de l'équivalent électrochimique. Pour le voltamètre à vase poreux j'ai pris comme cathode un des creusets I ou II; l'anode était une tige cylindrique d'argent d'un cm. de diamètre. Les vases poreux avaient les mêmes dimensions que ceux employés par M. Richards, savoir 50 mm. de hauteur et 20 mm. de largeur. Pour bien imbiber la paroi poreuse avec le liquide, — afin de diminuer la variation de résistance de la paroi pendant l'observation, donc aussi la variation d'intensité du courant, — j'ai rempli le vase, quelques heures avant la détermination, avec le liquide qui devait servir à l'électrolyse, et je l'ai plongé dans un verre contenant le même liquide. Pour soutenir le vase j'ai pris deux fils de platine enlacés aux deux bouts, et j'en ai formé un anneau de 2 cm. de diamètre où le vase s'adaptait exactement; les deux bouts des fils, écartés en forme de **V**, reposaient sur l'anneau d'ébonite au-dessus du creuset.

Au moyen d'un siphon, le liquide dans le vase poreux était maintenu à un niveau plus bas qu'à l'extérieur. La concentration des solutions était généralement de 20 % (20 gr. de nitrate sur 100 cm^3. d'eau).

Le nitrate d'argent provenait en grande partie de M. Merck, ou bien le sel était obtenu par recristallisation de solutions déjà employées,

et fondu ensuite. Les liquides des divers voltamètres contenaient le même sel dans chaque détermination. Le dépôt se formait sur le platine ou sur un dépôt obtenu dans une détermination antérieure; les conditions étaient les mêmes pour les trois creusets. Jamais je n'ai laissé se déposer plus de 3 gr. d'argent; quand ce poids était atteint, j'enlevais la couche d'argent.

Les creusets étaient traités de la même manière que dans les déterminations de l'équivalent, ou bien suivant la méthode de M. Richards c. s., qui laissent séjourner l'eau dans la capsule pendant une nuit. Dans les deux manières d'opérer la dernière eau de lavage ne donnait plus aucun trouble à l'acide chlorhydrique. Quant au danger de dissolution d'une petite quantité d'argent par le traitement à l'eau chaude, quelques déterminations à ce sujet, dans lesquelles les creusets étaient restés remplis d'eau à 80° pendant quelques heures, avaient fourni une diminution d'environ 0,1 mgr. par heure. Dans un traitement d'une dizaine de minutes la diminution n'atteindra donc que quelques centièmes de mgr. tout au plus, et ne pourra donc avoir qu'une influence très faible sur le résultat. Pour déterminer le poids du dépôt j'ai toujours comparé les poids de deux creusets et j'ai déterminé l'augmentation de poids de l'un des deux; de cette manière je me rendais indépendant d'erreurs éventuelles dans la table de corrections de la boîte à poids. Pour le contrôle, j'ai encore comparé entr'eux les deux creusets déjà comparés avec un même troisième; la différence était toujours moindre que $\frac{1}{20}$ mgr.

La balance dont j'ai fait usage dans mes pesées était accommodée pour lectures au miroir; un excès de poids d'un mgr. correspondait à 82 mm. environ de l'échelle. Pour éviter l'influence de variations de la température, la balance était entourée d'une boîte en cuivre.

Dans les premières déterminations la quantité d'argent déposée était d'environ 1 gr., le courant à peu près 0,37 amp. Dans le tableau suivant, la colonne 1 donne le numéro de la détermination; la colonne 2 le dépôt formé dans le voltamètre à vase poreux (creuset I ou II); la colonne 3 les dépôts dans les voltamètres à gousse, le nombre supérieur se rapportant au creuset II (ou I), l'inférieur au dépôt dans *B*; la colonne 4 la différence entre les dépôts dans le voltamètre à gousse et celui à vase poreux; la colonne 5 dit si le dépôt a eu lieu sur du platine ou sur une couche d'argent.

Comparaison du voltamètre à vase poreux et du voltamètre à gousse.

Numéro	Dépôt en gr. dans le voltamètre à vase poreux	Dépôt en gr. dans les voltamètres à gousse	Différence gousse-vase poreux en mgr.	Nature de la cathode
1	1,01349	1,01354	0,05	platine
		1,01370	0,21	
2	0,97540	0,97554	0,14	argent
		0,97567	0,27	
3	1,03412	1,03420	0,08	platine
		1,03439	0,27	
4	1,02778	1,02808	0,30	argent
		1,02820	0,42	
5	1,02846	1,02860	0,14	platine
		1,02868	0,22	
6	0,99827	0,99856	0,29	argent
		0,99859	0,32	
7	1,01076	1,01107	0,31	argent
		1,01105	0,29	

Il en résulte une différence moyenne de 0,23 mgr. par gramme.

Pour examiner comment se comportent les voltamètres lorsque le dépôt est plus considérable, j'ai fait deux déterminations où le dépôt était de 3 gr. environ. Le résultat en était:

Comparaison du voltamètre à vase poreux et du voltamètre à gousse (3 gr. de dépôt).

Numéro	Dépôt dans le voltamètre à vase poreux	Dépôt dans les voltamètres à gousse	Différence en mgr.	Différence en mgr. par gr.	Nature de la cathode
8	2,93827	2,93947	1,20	0,41	platine
		2,93922	0,95	0,32	
9	2,97535	2,97618	0,83	0,28	platine
		2,97590	0,55	0,18	

La différence moyenne par gr. (0,30 mgr.) est un peu plus grande que dans le cas où le dépôt n'était que de 1 gr.; les différences sont du reste du même ordre que dans le tableau précédent.

Après avoir constaté ainsi une différence de 0,02 à 0,03 % entre les quantités d'argent déposées dans le voltamètre à vase poreux et celui à gousse, j'ai décidé de comparer le premier des deux avec une autre forme de voltamètre où le liquide anodique est également empêché de venir en contact avec la cathode. A cet effet, l'anode fut introduite dans un verre placé juste à côté du creuset; le verre et le creuset furent remplis de liquide et mis en communication l'un avec l'autre par l'intermédiaire d'un siphon large et aussi court que possible. Le siphon fut rempli à l'aide d'un tube d'aspiration et d'un tube en caoutchouc fermé au moyen d'une pince. MM. F. et W. Kohlrausch se sont servis plus d'une fois d'un voltamètre analogue dans leurs déterminations de l'équivalent électrochimique [1]). Le voltamètre à vase poreux, le voltamètre à gousse et le voltamètre à siphon étaient intercalés tous les trois dans le même circuit.

Dans les déterminations 10 et 11 du tableau suivant j'ai employé un siphon large de 12 mm. environ et long de 7 cm.; le creuset correspondant était I ou II, tandis que je prenais II ou I pour le voltamètre à vase poreux et *B* pour le voltamètre à gousse. La grande résistance

[1]) *Wied. Ann.*, 27, 17, 1886; fig. 3.

dans le siphon avait toutefois pour conséquence une élévation considérable de la température et une forte variabilité du courant; aussi la température du liquide, qui était de 18° au commencement, était-elle de 35° à la fin de l'expérience; il s'était déposé successivement 2,4 et 3 gr. d'argent, et l'intensité du courant était de 0,37 amp. en moyenne. Pour obvier à cette difficulté j'ai pris un siphon plus large, de 22 mm. de diam. en moyenne, et j'ai diminué un peu l'intensité du courant, qui était maintenant de 0,30 amp. en moyenne. Dans les déterminations 12 et 13 j'ai pris le creuset *B* pour le voltamètre à siphon, mais, comme le siphon était trop court et que l'une de ses branches ne venait pas au milieu du creuset, le dépôt n'était pas distribué uniformément sur la paroi. Dans les déterminations suivantes j'ai pris les creusets I ou II pour le voltamètre à siphon, parce qu'avec ces creusets le siphon pouvait déboucher au milieu du creuset, de sorte que la distribution du dépôt sur la paroi était uniforme: il s'y formait, à la hauteur de l'embouchure du siphon dans le creuset, une bande d'environ $1\frac{1}{2}$ cm. de largeur. La variation de la température dans le voltamètre à siphon était maintenant bien plus faible, et n'atteignait plus que 3° et 5° pour un dépôt de 1 et 2 gr.; dans le voltamètre à vase poreux l'élévation de température n'était que de 1° à 2° dans les mêmes conditions, et dans le voltamètre à gousse, où la résistance était faible, elle était moindre encore. Ayant constaté que dans les déterminations 10 à 15 le dépôt dans le voltamètre à siphon était un peu plus fort que dans le voltamètre à vase poreux, j'ai examiné si ce fait devait être attribué à ce que le liquide anodique n'était pas complètement séparé de la cathode. Dans les déterminations 16 et 17, j'ai entouré à cet effet l'anode d'un vase poreux, où le niveau liquide était maintenu plus bas qu'à l'extérieur; le résultat restait le même. La très petite différence, — qui n'est que de 0,007 % quand on néglige le n° 12 —, doit être attribuée peut-être à des différences dans les conditions de formation du dépôt; l'aire de dépôt était par exemple plus petite dans le voltamètre à siphon.

Ce bon accord paraît confirmer les considérations qui ont conduit à l'introduction du voltamètre à vase poreux.

Ainsi qu'il résulte de ces déterminations, la différence entre les voltamètres à vase poreux et à gousse est plus petit que l'écart admis, par M. Richards et ses collaborateurs, entre les voltamètres à vase poreux et à papier à filtre. Ainsi qu'il résulte de leurs communications, ils se sont surtout servis de solutions à 10 %. Afin d'examiner si cette

Comparaison du voltamètre à vase poreux et du voltamètre à siphon.

Numéro	Dépôt dans le voltamètre à vase poreux	Dépôt dans le voltamètre à siphon	Dépôt dans le voltamètre à gousse	Nature de la cathode
10	2,39555	2,39564	2,39616	platine
11	3,00546	3,00599	3,00641	„
12	1,01474	1,01514	1,01483	„
13	0,99907	0,99909	0,99929	„
14	1,01463	1,01474		„
15	2,01791	2,01806	2,01843	„
16	2,06891	2,06902		„
17	1,98865	1,98873		„

On déduit de là les différences suivantes entre les trois formes de voltamètres, absolues et réduites à 1 gr. de dépôt, le tout en mgr.

Comparaison des trois formes de voltamètres.

Numéro	Différence siphon-vase poreux		Différence gousse-vase poreux		Différence gousse-siphon	
	absolue	par gr.	absolue	par gr.	absolue	par gr.
10	0,09	0,04	0,61	0,25	0,52	0,22
11	0,53	0,18	0,95	0,32	0,42	0,14
12	0,40	0,39	0,09	0,09	— 0,31	— 0,31
13	0,02	0,02	0,22	0,22	0,20	0,20
14	0,11	0,11				
15	0,15	0,07	0,52	0,26	0,37	0,18
16	0,11	0,05				
17	0,08	0,04				

circonstance pouvait avoir quelque influence, j'ai fait quelques déterminations où je me suis servi, comme électrolyte, d'une solution de nitrate d'argent à 10 %. Tout comme dans les premières déterminations, le circuit contenait un voltamètre à vase poreux et deux voltamètres à gousse; l'intensité était de 0,37 amp.

Le tableau suivant fait connaître le résultat de ces recherches. Pour les voltamètres à gousse, le nombre supérieur de chaque détermination se rapporte au creuset I (ou II), le nombre inférieur au creuset *B*. Dans la détermination 21, le voltamètre avec creuset *B* n'était pas intercalé dans le circuit.

Comparaison du voltamètre à vase poreux et du voltamètre à gousse (solution à 10 %).

Numéro	Dépôt dans le voltamètre à vase poreux	Dépôt dans les voltamètres à gousse	Différence gousse-vase p. en mgr.	Différence par gramme	Nature de la cathode
18	1,01110	1,01092	— 0,18	— 0,18	platine
		1,01099	— 0,11	— 0,11	
19	1,01423	1,01436	0,13	0,13	argent
		1,01452	0,29	0,29	
20	1,96201	1,96228	0,27	0,14	argent
		1,96255	0,54	0,28	
21	2,02852	2,02896	0,44	0,22	platine

La première détermination conduit, comme on voit, à ce résultat surprenant que le dépôt est le plus fort dans le voltamètre à vase poreux; toutes les autres déterminations ont, au contraire, donné un résultat parfaitement d'accord avec celui obtenu avec la solution à 20 %. Le dépôt plus lourd dans le voltamètre à vase poreux, obtenu dans la détermination 18, doit être attribué, sans aucun doute, à l'une ou l'autre

irrégularité dont je n'ai pas pu découvrir la cause. On voit donc que l'écart entre mes résultats et celui de M. RICHARDS c. s. ne provient pas de la concentration de l'électrolyte.

Pour déterminer la correction qu'il faut apporter à la valeur que nous avons trouvée pour l'équivalent électrochimique de l'argent, pour le cas où l'on emploie le voltamètre à vase poreux, on peut se servir des déterminations 1 à 7. Dans ces expériences la quantité d'argent déposée dans les voltamètres était d'environ 1 gr.; la concentration du bain était d'ailleurs de 20 %, tout comme dans les déterminations de l'équivalent.

Comme moyenne différence entre les voltamètres à gousse et à vase poreux il vient, comme nous l'avons déjà vu tantôt, 0,23 mgr. par gr. de dépôt [1]); dans ces conditions, l'équivalent électrochimique de l'argent est:

$$a' = \frac{0{,}0111823}{1{,}00023} = \underline{\mathbf{0{,}011180.}}$$

Pour recueillir les particules qui se détachent de l'anode, quelques expérimentateurs (KOHLRAUSCH, KAHLE) ont placé sous l'anode une cuvette en verre. Mais par la présence de cette cuvette il ne se dépose pas d'argent au fond du creuset, ce qui prouve qu'une partie des produits qui se forment à l'anode ne participe pas à l'électrolyse. Pour en examiner l'influence sur la masse du dépôt, j'ai comparé un voltamètre à gousse avec un voltamètre à cuvette. Il n'y avait du reste aucune autre différence entre les deux voltamètres; les cathodes étaient constituées par les creusets I et II, les anodes étaient des baguettes de 1 cm. de diamètre. Les cuvettes avaient 15 mm. de largeur et 8 à 10 mm. de profondeur; elles étaient distantes de quelques mm. du fond du creuset et étaient portées par trois tiges de verre, soudées au bord, dont l'extrémité était recourbée et reposait sur l'anneau d'ébonite recouvrant le creuset. Le tableau suivant fait connaître le résultat de ces déterminations.

---

[1]) Les déterminations 12 et 13 sont semblables aux déterminations 1 à 7, mais elles ne permettent de comparer le voltamètre à vase poreux qu'avec un seul voltamètre à gousse, tandis que dans les déterminations 1 à 7 nous avons comparé deux voltamètres à gousse avec le voltamètre à vase poreux. Si l'on donne donc aux déterminations 1 à 7 deux fois plus de poids qu'aux déterminations 12 et 13, les 16 déterminations 1 à 7 et 12 et 13 donnent une différence de 0,22 mgr. par gr., un résultat qui pratiquement ne diffère pas du précédent et conduit au même résultat final $a' = 0{,}011180$

Comparaison du voltamètre à gousse et du voltamètre à cuvette (creusets I et II).

Numéro	Dépôt dans le voltamètre à gousse	Dépôt dans le voltamètre à cuvette	Différence en mgr.	Différence en mgr. par gr.	Nature de la cathode
22	1,05090	1,05060	0,30	0,29	platine
23	0,99022	0,98995	0,27	0,27	argent
24	0,99689	0,99671	0,18	0,18	argent
25	1,00828	1,00805	0,23	0,23	platine
26	2,01122	2,01089	0,33	0,16	argent
27	3,01129	3,00999	1,30	0,43	platine

On voit que le dépôt est moindre dans le voltamètre à cuvette. On peut donc s'attendre à ce que le voltamètre à cuvette diffère moins du voltamètre à vase poreux que le voltamètre à gousse. Dans les déterminations suivantes, j'ai fait passer le courant par le voltamètre à vase poreux (creuset I ou II) et deux voltamètres à cuvette; pour l'un d'eux la cathode était le creuset II ou I, pour l'autre le creuset *B*. Dans le dernier voltamètre, l'anode était un barreau d'argent de 2 cm. de diamètre, comme dans des expériences antérieures; la cuvette avait un diamètre de 28 mm. et une profondeur de 9 mm. Dans ces circonstances une partie du creuset *B*, une calotte dont la corde était d'au moins 3 cm. (flèche 4 mm. environ) restait découverte, et dans l'autre creuset il ne se formait pas de dépôt sur le fond, ni sur la paroi latérale jusqu'à une hauteur d'à peu près 1 cm. Des déterminations communiquées dans le tableau suivant, le n°. 28 provient d'une expérience faite antérieurement, dans laquelle le courant traversait un voltamètre à vase poreux, un voltamètre à siphon et le voltamètre *B* à cuvette. Les dépôts dans les voltamètres à vase poreux et à siphon ont déjà été mentionnés sous le numéro 17; le n°. 28 donne maintenant les dépôts dans les voltamètres à vase poreux et à cuvette. Pour les autres déterminations, le

nombre supérieur de la colonne 3 se rapporte au dépôt dans II ou I l'inférieur au dépôt dans *B*.

Comparaison du voltamètre à vase poreux et du voltamètre à cuvette.

Numéro	Dépôt dans le voltamètre à vase poreux	Dépôt dans le voltamètre à cuvette	Diff. en mgr.	Différence par gr. entre le voltamètre à vase poreux et		Nature de la cathode
				le v. II ou I à cuvette	le volt. *B* à cuvette	
28	1,98865	1,98885	0,20		0,10	platine
29	1,50878	1,50878	0,00	0,00		platine
		1,50904	0,26		0,17	
30	1,52953	1,52957	0,04	0,03		argent
		1,52973	0,20		0,13	
31	2,02063	2,02103	0,40	0,20		argent
		2,02097	0,34		0,17	

La différence avec le dépôt dans le voltamètre à vase poreux est effectivement plus petite pour le voltamètre où il y a une cuvette sous l'anode que pour celui où l'anode est entourée d'une gousse. Pour *B* la différence est en moyenne de 0,14 mgr. par gr., alors que pour le voltamètre à gousse cette différence était d'environ 0,3 mgr. par gramme; pour les creusets I ou II la différence est aussi plus petite en moyenne.

Ces expériences ont donc prouvé que la cuvette sous l'anode, en arrêtant le liquide anodique et en empêchant qu'il se dépose de l'argent au fond du creuset, diminue l'influence des produits formés autour de l'anode sur la grandeur du dépôt. La grandeur de cette influence dépendra évidemment de la forme et des dimensions du creuset, des dimensions et de la situation de la cuvette dans le creuset, enfin de la forme et de la position de l'anode. Il n'est donc pas possible de déterminer la correction due à l'emploi d'une cuvette, puisque cette correction

dépend des facteurs mentionnés; mais en général la quantité d'argent déposée sera comprise entre le dépôt formé dans le voltamètre à vase poreux et celui formé dans le voltamètre à papier ou à gousse.

Dans leurs déterminations, MM. Kohlrausch avaient intercalé dans le circuit, en même temps qu'un voltamètre à cuvette, un voltamètre à siphon ou un voltamètre à verre; dans ce dernier l'anode et la cathode étaient des plaques d'argent suspendues dans un verre cylindrique rempli de la solution électrolytique. Dans ce cas aussi le liquide anodique reste sans action pour une grande partie, puisqu'il s'accumule au fond du vase. Dans quelques-unes des déterminations de M. Kahle, le même courant traversait un voltamètre à cuvette et un autre à papier à filtre. Dans les expériences de ces trois auteurs, les différences entre le voltamètre à cuvette et les autres formes de voltamètre ne sont pas toujours d'accord avec mes propres expériences; mais dans la plupart des cas l'accord est bon. Remarquons toutefois que les différences sont faibles, de sorte que de petites irrégularités d'autre nature peuvent aisément produire un écart en sens contraire.

Dans les expériences où le même courant traversait le voltamètre à vase poreux et les deux voltamètres à gousse, avec les creusets *B* et I ou II, le dépôt était ordinairement le plus fort dans le creuset *B*. Dans les déterminations de l'équivalent électrochimique il en était généralement de même. Cette circonstance doit probablement être attribuée pour une grande partie à la répartition du dépôt, qui était distribué assez régulièrement sur la paroi du creuset *B*, tandis que dans l'autre creuset la couche était moins épaisse dans la partie inférieure; de sorte que dans ce dernier creuset le liquide anodique, qui s'accumule surtout au fond, n'aura pas participé à l'électrolyse dans la même mesure que le liquide correspondant dans *B*. Dans les déterminations 8 et 9, où il s'est déposé environ 3 gr. d'argent, le dépôt était moins lourd dans *B*; il semble qu'il s'est présenté ici d'autres irrégularités, car le dépôt dans I avait une apparence plus ou moins foncée et rugueuse. Le dépôt plus fort doit être attribué peut être à l'influence du papier de la gousse, qui est assez rapprochée de la paroi du creuset.

Dans les rapports de la Physikalisch-Technische Reichsanstalt de 1902 [1]) on fait remarquer que les substances extraites du papier à filtre, analogues à la dextrine, font qu'à la longue la solution abandonne

---

[1]) *Zeitschr. f. Instrk.*, 22, 156, 1902.

un dépôt foncé. Dans la détermination 27, où se sont déposés 3 gr. d'argent, la différence entre le dépôt dans le voltamètre à gousse et le voltamètre à cuvette est relativement plus grande que dans les déterminations 22 à 26, où la quantité d'argent déposée n'était que 1 ou 2 gr. Ici le dépôt dans le voltamètre à gousse avait la même apparence que dans les déterminations 8 et 9, tandis que celui dans le voltamètre à cuvette était blanc comme d'ordinaire. Dans le creuset *B*, plus grand que I et II et où la gousse était donc plus éloignée de la paroi, le dépôt avait l'aspect ordinaire, même quand il atteignait 3 gr. Je ferai encore remarquer que, dans nos déterminations de l'équivalent électrochimique, nous ne laissions pas déposer plus de 1 gr. d'argent; aussi n'avons-nous jamais observé alors ces particularités dans l'aspect du dépôt.

Si l'on admet que, dans les recherches des divers expérimentateurs, le dépôt dans le voltamètre à papier à filtre est réparti assez uniformément sur le creuset, — les communications relatives à la disposition du voltamètre nous donnent le droit de le présumer —, il me semble qu'on puisse le mieux déduire l'influence du liquide anodique sur la grandeur du dépôt, dans ces déterminations, de la comparaison du voltamètre à vase poreux et du voltamètre à gousse avec *B* comme cathode. Dans ce creuset, en effet, le dépôt est distribué assez régulièrement sur la paroi, ce qui n'est pas le cas pour les creusets I et II. Dans le tableau suivant j'ai réuni les diverses comparaisons des voltamètres à vase poreux et à gousse (*B*), déjà citées dans les tableaux précédents; les numéros sont les mêmes que dans ces tableaux.

Comparaison du voltamètre à vase poreux et du voltamètre à gousse (B).

Numéro	Dépôt dans le voltamètre à vase poreux	Dépôt dans le voltamètre à gousse (*B*)	Différence gousse (*B*) — vase poreux en mgr.	Différence en %
1	1,01349	1,01370	0,21	0,021
2	0,97540	0,97567	0,27	0,028
3	1,03412	1,03439	0,27	0,026
4	1,02778	1,02820	0,42	0,041
5	1,02846	1,02868	0,22	0,021
6	0,99827	0,99859	0,32	0,032
7	1,01076	1,01105	0,29	0,029
8	2,93827	2,93922	0,95	0,032
9	2,97535	2,97590	0,55	0,018
10	2,39555	2,39616	0,61	0,025
11	3,00546	3,00641	0,95	0,032
15	2,01791	2,01843	0,52	0,026
18	1,01110	1,01099	— 0,11	— 0,011
19	1,01423	1,01452	0,29	0,029
20	1,96201	1,96255	0,54	0,028
			Moyenne :	0,025
			Moyenne, en excluant la détermination 18 :	0,028

A titre de comparaison je communiquerai encore les déterminations analogues de M. Richards c. s. En prenant la moyenne des valeurs 0,041 et 0,058 (voir le tableau), M. Richards et ses collaborateurs sont arrivés à une différence de 0,050 % entre le dépôt dans un voltamètre à vase poreux et celui dans un voltamètre à papier à filtre.

J'ai déjà attiré l'attention, au commencement, sur les écarts entre les deux séries de déterminations, communiquées en 1899 et 1902. Dans la première série les différences oscillent entre 0,072 et 0,093 %; la moyenne est 0,082 %. Dans la deuxième série une différence de 0,080 % n'a été atteinte qu'une seule fois; toutes les autres différences sont beaucoup plus petites. Si l'on compare les différences trouvées en

Comparaison du voltamètre à vase poreux et du voltamètre à papier à filtre (RICHARDS *c. s.*)

	Dépôt dans le voltamètre à vase poreux	Dépôt dans le voltamètre à papier	Différence papier — vase poreux en mgr.	Différence en °/₀.
Voltamètre à papier avec creuset comme cathode				
Déterminations 1899	1,94124	1,94267	1,43	0,074
	1,76283	1,76425	1,42	0,080
	3,04996	3,05270	2,74	0,090
Déterminations 1902	2,26624	2,26680	0,56	0,024
	2,17189	2,17215	0,26	0,012
	2,17896	2,18071	1,75	0,080
	2,11095	2,11134	0,39	0,019
	2,14906	2,14974	0,68	0,032
	2,09580	2,09648	0,68	0,033
	2,09580	2,09650	0,70	0,033
	1,65487	1,65520	0,33	0,020
	2,09756	2,09840	0,84	0,040
	2,09756	2,09834	0,78	0,037
	2,02063	2,02100	0,37	0,018
	2,02063	2,02144	0,81	0,040
	2,31490	2,31568	0,78	0,034
	2,22259	2,22343	0,84	0,038
	2,67266	2,67364	0,98	0,037
			Moyenne:	0,041
Voltamètre à papier avec une capsule plate comme cathode				
Déterminations 1899	3,09629	3,09918	2,89	0,093
	2,53256	2,53439	1,83	0,072
Déterminations 1902	2,16429	2,16538	1,09	0,050
	2,09580	2,09653	0,73	0.035
	1,65487	1,65549	0,62	0,038
			Moyenne:	0,058

1902 par M. RICHARDS c. s. avec celles que j'ai trouvées moi-même entre le voltamètre à vase poreux et le voltamètre à gousse (*B*), on constate qu'il y a un bon accord entre les deux séries. Dans les deux cas le voltamètre à vase poreux a été soumis à une nouvelle comparaison, e. a. avec le voltamètre à filet par M. RICHARDS et ses collaborateurs, avec le voltamètre à siphon par moi-même. Un pareil contrôle n'a pas eu lieu dans les déterminations de M. RICHARDS c. s. en 1899. D'après les déterminations de M. MERRILL [1]), qui trouve à peu près le même dépôt dans le voltamètre à filet que dans celui à papier, et celles de M. KOHLRAUSCH (voir p. 517), la différence entre les deux formes de voltamètres serait moins grande qu'on ne le déduirait de la première étude de M. RICHARDS. De tout ceci je crois donc pouvoir conclure que, dans les déterminations de 1899 de M. RICHARDS et ses collaborateurs, il doit s'être présenté l'une ou l'autre irrégularité, dont je ne saurais toutefois indiquer la nature. Pour les 18 déterminations de 1902 de M. RICHARDS c. s., la moyenne différence entre les voltamètres à vase poreux et à papier à filtre est de 0,034 %; dans les miennes, j'ai trouvé entre le voltamètre à gousse et le voltamètre à vase poreux une différence moyenne de 0,028 %. La moyenne entre ces deux valeurs est environ 0,03 %. Cette dernière moyenne étant déduite de deux séries (indépendantes) de mesures, on peut admettre qu'elle représente, à un haut degré de précision, la correction due à l'influence, sur le dépôt, des produits formés à l'anode dans un voltamètre à papier ou à gousse, où la couche d'argent est distribuée assez régulièrement sur la cathode. Ainsi qu'il résulte des tableaux aux pages 519 et 520, la plupart des déterminations s'écartent de cette valeur de moins de 0,01 %.

Les circonstances dans lesquelles l'argent s'est déposé dans les diverses déterminations de l'équivalent électrochimique ne sont pas exactement indiquées pour toutes. En général on s'est servi comme électrolyte d'une solution neutre de nitrate d'argent, préparée dans quelques cas (KOHLRAUSCH, PELLAT et LEDUC) au moyen de nitrate fondu, dans d'autres au moyen du sel cristallisé. M. LEDUC [2]) avait observé qu'une solution de nitrate d'argent, obtenue au moyen de cristaux, accusait toujours, avec l'orange de méthyle, une réaction plus ou moins acide; mais il n'a pas examiné jusqu'à quel point l'emploi de

---

[1]) MERRILL, *Phys. Rev.*, 10, 167, 1900.

[2]) LEDUC, *Journ. d. Phys.*, (4), 1, 561, 1902.

solutions préparées au moyen de sel cristallisé ou de sel fondu avait une influence sur le dépôt. Des expériences faites par M. Leduc ont appris que l'addition d'acide nitrique diminue la quantité d'argent déposée, bien qu'à un faible degré, — p. ex. de 0,02 % pour une acidité 0,01 normale —; on peut donc admettre que dans des solutions données comme neutres (Rayleigh et Sidgwick, Pellat et Potier, Kahle et nous-mêmes) la quantité d'acide aura été beaucoup trop petite pour avoir une influence sensible sur la masse du dépôt. Dans les diverses déterminations de l'équivalent la concentration variait de 15 à 40 %; pour autant qu'on puisse en juger, la densité du courant à l'anode était généralement plus petite que 0,02 (C. G. S.); dans la plupart des déterminations elle ne dépassait même pas 0,01 (C. G. S.). Or on a reconnu en général que dans ces circonstances les écarts entre les divers voltamètres, causés par des réactions secondaires s'opérant autour de l'anode, sont très petits (n'atteignent pas même 0,01 %).

A la fin de l'électrolyse les dépôts étaient lavés à l'eau distillée, puis séchés. Lord Rayleigh et Mrs. Sidgwick portaient leurs creusets, après dessiccation à 160°, à la température du rouge; ce chauffage était accompagné d'ordinaire d'une diminution de poids. La valeur de l'équivalent, déduite des pesées avant le chauffage au rouge, est 0,011181. Pour pouvoir comparer leurs résultats avec ceux d'autres expérimentateurs, j'admettrai dans la suite cette valeur comme celle obtenue par Lord Rayleigh et Mrs. Sidgwick.

Au point de vue de l'influence du liquide anodique sur le dépôt, on peut distinguer trois formes de voltamètres:

1. Voltamètre dont la cathode est un creuset ou une capsule, l'anode une tige d'argent ou une plaque, entourée de papier à filtre ou d'une gousse. Dans ces voltamètres le liquide anodique vient en contact avec la cathode.

2. Voltamètres où le liquide anodique n'arrive pas à la cathode; tel est le cas pour les voltamètres à vase poreux et à siphon. Entre ces deux formes on a:

3. Voltamètres où le liquide anodique est partiellement mis hors d'action; ce sont ceux où une cuvette est placée sous l'anode et les voltamètres à verre. Dans cette dernière forme, c'est la hauteur à laquelle les électrodes sont placées dans la solution qui détermine

à quel degré le liquide anodique ne participe plus à l'électrolyse.

Pour ce qui regarde maintenant la correction que l'on doit apporter aux valeurs trouvées pour l'équivalent électrochimique, dans les diverses déterminations, pour tenir compte de l'influence des produits anodiques, il règne encore toujours de l'incertitude au sujet de sa grandeur; il me semble toutefois que les valeurs suivantes ne s'écarteront pas, en général, de plus de 0,01 % de la valeur réelle. Lord Rayleigh et Mrs. Sidgwick, ainsi que MM. Pellat et Leduc, se sont servis comme cathodes de capsules plates ou hémisphériques; l'anode était séparée du liquide par du papier à filtre; la correction est 0,03 % dans ces déterminations. Dans celles de M. Kahle, la cathode était un creuset ou une capsule plate; dans quelques cas l'anode était enveloppée de papier à filtre, dans d'autres une cuvette était placée sous l'anode; la correction est 0,02 %. M. Mascart et MM. Pellat et Potier ont fait usage d'un voltamètre à verre; correction: 0,01 %. MM. Kohlrausch se sont servis de voltamètres à cuvette, à siphon et à verre; la correction moyenne est 0,01 %. Dans leurs déterminations MM. Patterson et Guthe se sont servis d'un électrolyte usagé, traité au préalable par l'oxyde d'argent. Leurs creusets n'avaient pas plus de 50 cm^3. de capacité, et dans chaque détermination ils y laissaient déposer environ 4 gr. d'argent; le liquide employé dans les déterminations qu'ils mentionnent avait déjà servi 3 ou 4 fois. Or, l'expérience a appris que des solutions déjà employées donnent des dépôts plus lourds, et de même le dépôt augmente par l'addition d'oxyde d'argent. MM. Patterson et Guthe n'ont pas comparé leur électrolyte usagé avec une solution fraîchement préparée; MM. Richards et Leduc prétendent qu'ils ont fait des expériences à ce sujet, mais je n'en ai rien trouvé dans la bibliographie. M. Richards et ses collaborateurs ont tâché de déterminer la correction en imitant aussi fidèlement que possible le liquide de MM. Patterson et Guthe; ils ont trouvé comme moyenne de valeurs, d'ailleurs fort discordantes, une différence de 0,112 % avec le voltamètre à vase poreux. Des déterminations de MM. Rodger et Watson [1]), Kahle, Merrill, ont fait voir que des solutions usagées peuvent donner des dépôts plus forts de $\frac{1}{1000}$ (parfois plus, parfois moins) que des solutions fraîchement préparées. La meilleure correction à apporter aux

[1]) *Phil. Trans.* 186 631, 1895.

valeurs trouvées par MM. Patterson et Guthe est probablement 0,1 %, mais elle reste fort incertaine. Enfin, en comparant les voltamètres dont nous avons fait usage avec le voltamètre à vase poreux, j'ai trouvé une différence de 0,023 %.

En apportant aux diverses valeurs trouvées par les divers auteurs les corrections que je viens d'établir, je trouve les valeurs suivantes (rapportées au voltamètre à vase poreux) [1]:

Mascart	0,011156	—0,01 %	= 0,011155
F. et W. Kohlrausch	0,011183	—0,01 %	= 0,011182
Lord Rayleigh et Mrs. Sidgwick [2]	0,011181	—0,03 %	= 0,011178
Pellat et Potier	0,011192	—0,01 %	= 0,011191
Kahle	0,011183	—0,02 %	= 0,011181
Patterson et Guthe	0,011192	—0,1 %	= 0,01118
Pellat et Leduc	0,011195	—0,03 %	= 0,011192
Van Dijk et Kunst	0,0111823	—0,023 %	= 0,011180

La moyenne de toutes ces déterminations est 0,011180. On voit que la plupart des valeurs s'écartent fort peu de cette moyenne. Seules les valeurs trouvées par M. Mascart, MM. Pellat et Potier et MM. Pellat et Leduc en diffèrent assez bien.

MM. Pellat et Leduc ont cru pouvoir déduire de leurs propres déterminations, et de celles de MM. Pellat et Potier et de MM. Patterson et Guthe, que pour la forme de voltamètre dont ils ont fait usage l'équivalent électrochimique de l'argent est compris entre 0,01119 et 0,01120. Mais il n'y a pas la moindre raison pour attribuer plus de poids à ces déterminations-là qu'aux autres; la valeur relativement

---

[1]) Cette étude était déjà terminée quand M. Guthé (*Phys. Rev.*, 19, 138, août 1904) publia ses recherches. Ses observations confirment en général les considérations de M. Richards c. s. Pour l'équivalent électrochimique de l'argent, déterminé au moyen d'un voltamètre à vase poreux, il a trouvé 0,0111683. Cette valeur a été calculée en faisant usage de la valeur 1,434 volts à 15°, que la loi attribue dans les Etats-Unis d'Amérique, à la force électromotrice de l'élément de Clark. Si l'on fait usage de la valeur 1,4328 volts établie par la Reichsanstalt, on déduit $a = 0{,}011178$, une valeur qui ne s'écarte que fort peu de la plupart des autres déterminations.

[2]) La valeur 0,011181 a été déduite du poids des creusets avant qu'ils fussent chauffés au rouge.

élevée trouvée par MM. Patterson et Guthe provient probablement de l'électrolyte dont ils se sont servis; d'autre part, les formes de voltamètre dont les autres expérimentateurs ont fait usage ne diffèrent pas tellement de celles employées par MM. Pellat et Potier et MM. Pellat et Leduc qu'on puisse expliquer par là les écarts. Ces derniers auteurs se sont servis, dans leurs recherches, de l'électrodynamomètre absolu de Pellat, de sorte qu'il n'est pas impossible que l'on doive chercher la cause de la différence dans la mesure de l'intensité du courant au moyen de cet instrument.

Dans leur dernière communication, M. Richards et ses collaborateurs sont arrivés à ce résultat que le nombre 0,011175 représente avec grande probabilité, la vraie valeur de l'équivalent électrochimique de l'argent. Ce résultat est déduit des déterminations de Lord Rayleigh et Mrs. Sidgwick, de MM. F. et W. Kohlrausch, Kahle, Patterson et Guthe. La différence entre ce résultat et le précédent tient principalement aux causes suivantes. M. Richards et ses collaborateurs ont apporté aux résultats une correction de 0,050 % pour l'influence du liquide anodique, alors que de mon côté j'ai trouvé 0,03 % comme valeur la plus probable de cette correction. De plus, ils ont apporté aux déterminations des MM. Kohlrausch la même correction qu'aux autres, bien que la forme de voltamètre employée par MM. Kohlrausch ait eu à peu près le même effet qu'un voltamètre à vase poreux. A propos des déterminations de M. Kahle ils n'ont pas tenu compte de la cuvette de verre placée sous l'anode. Comme ils présument que la couche d'argent inclut toujours une certaine quantité d'eau mère, ils chauffent leurs creusets au rouge, après lavage et séchage. De leurs déterminations, et des déterminations correspondantes de Lord Rayleigh et Mrs. Sidgwick, ils déduisent une diminution de poids du dépôt de 0,016 % en moyenne; cette correction a été apportée par eux aux diverses valeurs.

Comme résultat général de cette étude je conclus donc, que la masse d'argent déposée pendant l'unité de temps par l'unité d'intensité de courant, à la cathode d'un voltamètre à argent où les produits formés à l'anode n'atteignent pas la cathode, est représentée le mieux par la valeur

$$a = \underline{\mathbf{0{,}011180}} \text{ (C. G. S.)}$$

Fig. 1.

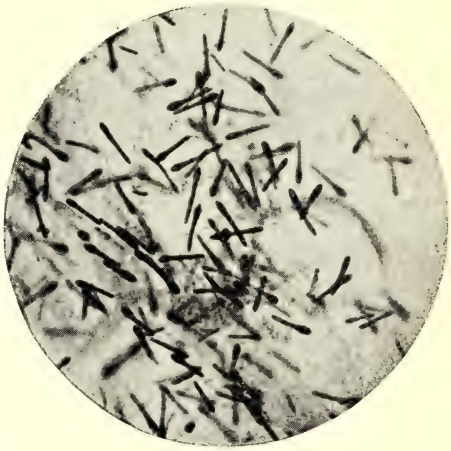


Fig. 2.

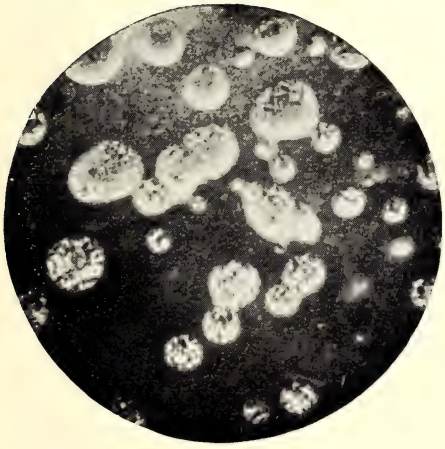


Fig. 3.

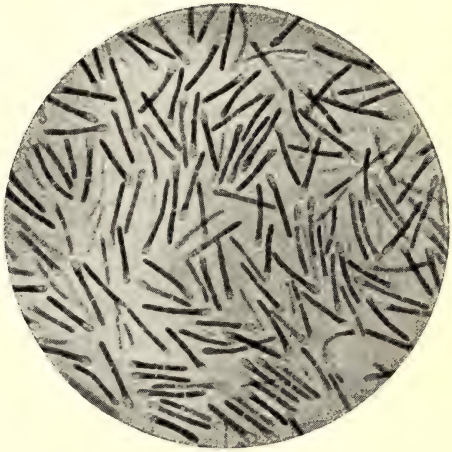
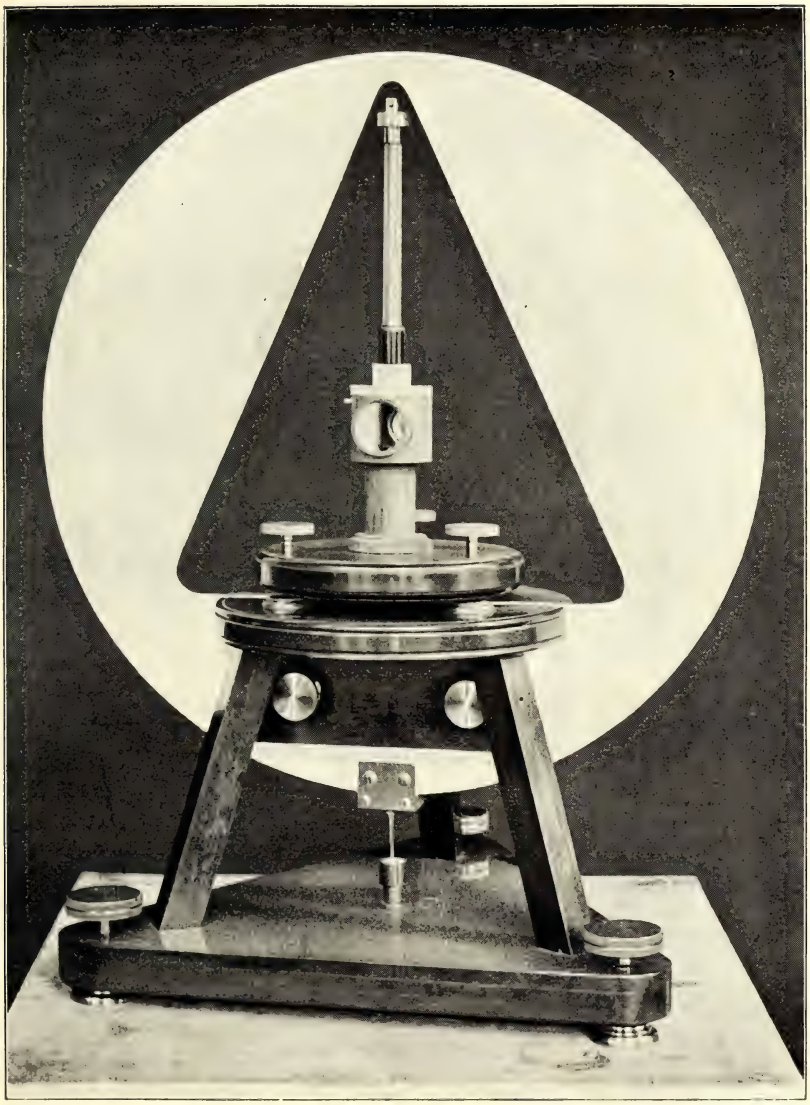


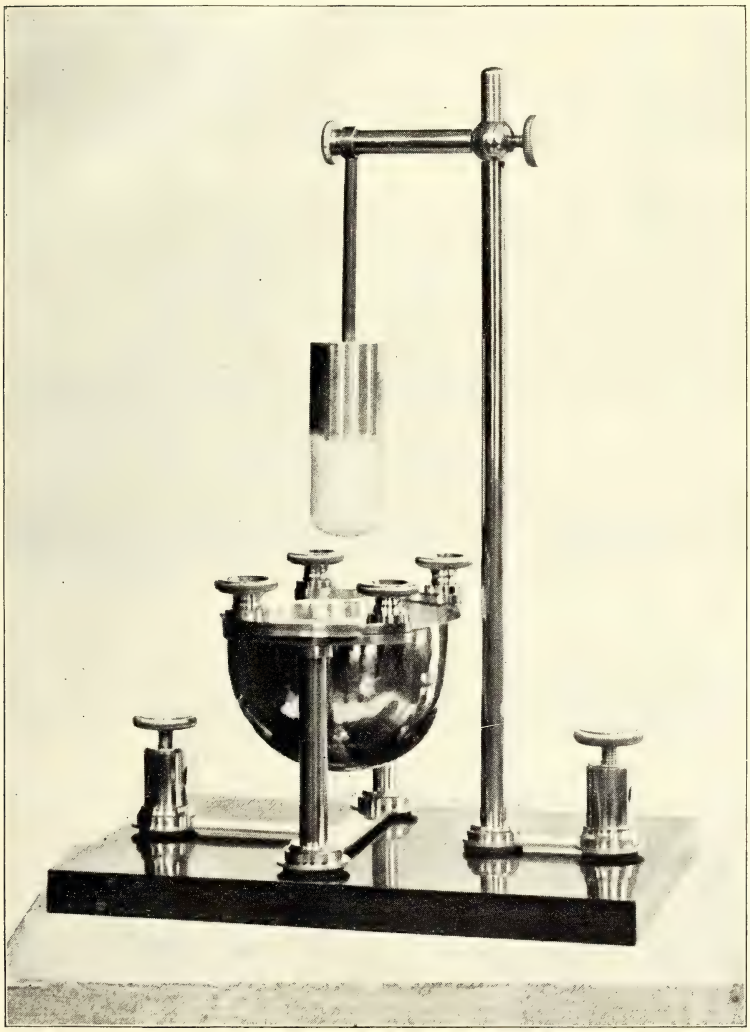
Fig. 4.

M. W. Beijerinck et A. van Delden.
Sur les bactéries actives dans le rouissage du lin.



G. van Dijk. — Détermination de l'équivalent électrochimique de l'argent.

(½ grandeur naturelle).



G. van Dijk. — Détermination de l'équivalent électrochimique de l'argent.

Quatrième et Cinquième Livraisons.

F. A. H. Schreinemakers. Tensions de vapeur de mélanges ternaires ..... Page 27
J. A. Vollgraff. Considérations sur l'induction unipolaire et les équations fondamentales de l'électromagnétisme ..... „ 340
J. A. Vollgraff. Critique de l'article précédent ..... „ 380*a*
H. A. Lorentz. Remarques au sujet de la note précédente ..... „ 380*b*
J. D. van der Waals. La variation de la grandeur *b* de l'équation d'état considérée comme une diminution apparente de la molécule ..... „ 381
J. J. van Laar. Vérifications d'une formule récente de M. van der Waals ..... „ 389
M. W. Beijerinck et **A. van Delden.** Sur les bactéries actives dans le rouissage du lin „ 418
J. W. van Dijk. Détermination de l'équivalent électrochimique de l'argent ..... „ 442

CONDITIONS DE L'ABONNEMENT.

Les **Archives Néerlandaises des sciences exactes et naturelles** paraissent à des époques indéterminées, en livraisons de 12 feuilles d'impression, avec un nombre illimité de planches coloriées et noires.

Trente feuilles forment un volume.

Avec la dernière livraison de chaque volume les souscripteurs reçoivent gratis une table des matières, un titre général et une couverture.

Les abonnements engagent à un volume seulement. Les livraisons ne se vendent pas séparément.

Le prix du volume, avec les planches, est fixé à *fl.* 6.—.

On souscrit chez l'éditeur et chez tous les libraires des Pays-Bas et de l'étranger.

Un certain nombre de collections de la première Série (Tomes I à XXX, années 1866—1896) sont mises à la disposition des Savants Bibliothèques ou Etablissements publics au prix de 120 florins (250 francs, 200 Reichsmark). S'adresser directement au Secrétaire de la Société hollandaise des Sciences à Harlem.

HARLEM — IMPRIMERIE DE JOH. ENSCHEDÉ ET FILS.

505.492

Archives Neerlandaises d
naturelles. series 2,

SMITHSONIAN INSTITUTION LIBRARIES
3 9088 01305 3244